

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

**UTILIZAÇÃO DA ESPECTROFOTOMETRIA NA CARACTERIZAÇÃO E
PREDIÇÃO DE CORES DE ESMALTES CERÂMICOS
MONOCROMÁTICOS OPACOS**

**TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
DOUTOR EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

LUCIANA MACCARINI SCHABBACH

FLORIANÓPOLIS, JULHO DE 2004

Dedico esta tese a meus irmãos:

Júlio César, Tatiana e André Luiz.

Gostaria de expressar o meu agradecimento:

- à empresa Ferro Enamel, unidade de Criciúma, em especial ao seu Gerente de Pesquisa, Ricardo Erlermann (in memoriam), que viabilizou a execução da parte experimental deste trabalho através de seu apoio pessoal e da disponibilização de seus funcionários e suas instalações.
- Ao grupo de pesquisa do Professor Tiziano Manfredini da Università di Modena e Reggio Emilia em Modena-Itália. Em especial às pesquisadoras Federica Bondioli e Ana Maria Ferrari.
- aos colegas, professores e funcionários do Laboratório de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina.
- aos Professores Márcio Celso Fredel e Carlos Otávio Petter pela orientação.
- Ao Dr. Roberto Gliese da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela sua atenção.
- Ao Professor Dachamir Hotza pelo seu apoio.
- Aos amigos de caminhada: Vaneide Gomes, Cesarino Ceverino de Nóbrega Neto, Alexandra Meira, Lisiane Navarro de Lima Santana e Viviana Possamai Della.
- À Capes, pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE TABELAS	8
ÍNDICE DE FIGURAS	10
RESUMO	18
ABSTRACT	19
1 INTRODUÇÃO.....	28
1.1OBJETIVO.....	32
1.2ESTRUTURA DO TRABALHO.....	33
2 COR.....	34
2.1REFLECTÂNCIA ESPECTRAL DAS CORES.....	35
2.2PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS.....	36
2.3FISIOLOGIA DA COR – COMO TRABALHAM OS OLHOS.....	36
2.4ELEMENTOS DA COR.....	38
2.5ESPECTROFOTOMETRIA.....	40
2.6EXPRESSÃO NUMÉRICA DA COR.....	40
2.6.1ESPAÇO DE COR Y _{XY}	40
2.6.2ESPAÇO DE COR UNIFORME - ESPAÇO DE COR L [*] A [*] B [*]	43
2.7EQUIPAMENTOS DE MEDIDA DE COR.....	44
2.7.1COLORÍMETROS	45
2.7.2ESPECTROFOTÔMETROS.....	45
3INTERAÇÃO DA LUZ COM OS SÓLIDOS.....	48
3.1ABSORÇÃO DA LUZ PELA MATÉRIA.....	48
3.2REFRAÇÃO DA LUZ.....	51
3.3 REFLEXÃO: INTERAÇÃO DA LUZ COM A SUPERFÍCIE DA MATÉRIA.....	52
3.4DIFUSÃO OU ESPALHAMENTO DA LUZ.....	53

4	MODELOS DE QUANTIFICAÇÃO DA INTERAÇÃO LUZ-MATÉRIA.....	55
4.1	MEIOS TRANSPARENTES.....	55
4.2	MEIOS TRANSLÚCIDOS/OPACOS.....	56
4.2.1	MODELOS QUANTITATIVOS DOS MEIOS DIFUSIVOS.....	57
4.2.2	MODELOS BASEADOS NA DIFUSÃO SIMPLES.....	58
4.2.3	A DIFUSÃO MÚLTIPLA.....	58
4.3	O MODELO DE KUBELKA-MUNK.....	59
4.4	INFORMAÇÕES QUALITATIVAS DO MODELO DE KUBELKA-MUNK.....	64
4.5	CORREÇÃO DE SAUDERSON.....	67
4.6	APLICAÇÃO DO MODELO DE KUBELKA-MUNK NO SETOR CERÂMICO.....	68
5	ESMALTES CERÂMICOS.....	71
5.1	FRITA.....	71
5.2	CORANTES TINTAS E PIGMENTOS.....	71
5.3	PIGMENTOS CERÂMICOS.....	72
5.3.1	CLASSIFICAÇÃO DOS PIGMENTOS CERÂMICOS.....	73
5.3.1.1	Pigmentos a Base de Espinélios.....	76
5.3.1.2	Pigmentos a Base de Silicato de Zircônio (Zirconita).....	77
5.3.2	PIGMENTOS: CRITÉRIOS DE SELEÇÃO.....	78
5.3.2.1	Condições de Processamento.....	78
5.3.2.2	Compatibilidade dos Pigmentos com os Componentes do Esmalte.....	79
5.3.3	PIGMENTOS: TAMANHO DE PARTÍCULA.....	80
5.4	OPACIFICANTES	81
6	METODOLOGIA.....	84
6.1	SELEÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS QUE COMPOEM O ESMALTE.....	84
6.1.1	FRITA.....	84
6.1.2	PIGMENTOS.....	85
6.1.3	OPACIFICANTE.....	86
6.1.4	ESMALTE BASE.....	86
6.2	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS E DO ESMALTE BASE.....	87

6.2.1	ANÁLISE QUÍMICA DOS PIGMENTOS E DOS OPACIFICANTE.....	87
6.2.2	DENSIDADE APARENTE.....	88
6.2.3	ANÁLISE MINERALÓGICA.....	89
6.2.3.1	Frita.....	89
6.2.3.2	Pigmentos e Opacificante.....	90
6.2.3.3	Esmalte Base.....	93
6.2.4	ANÁLISE MICROESTRUTURAL.....	94
6.2.5	ANÁLISE TÉRMICA.....	96
6.2.6	DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULAS.....	100
6.3	ESTUDOS PRELIMINARES.....	101
6.3.1	AValiação da Influência do Engobe na Cor dos Esmaltes.....	102
6.3.2	AValiação do Aumento da Espessura da Camada de Esmalte no Cobrimento do Engobe .	103
6.4	DEFINIÇÃO DAS FORMULAÇÕES E OBTENÇÃO DOS ESMALTES PIGMENTADOS.....	105
6.5	CORPOS DE PROVA COM ESPESSURA INFINITA.....	107
6.5.1	CARACTERIZAÇÃO.....	110
6.6	MEDIDA DA COR DOS ESMALTES.....	110
6.7	TESTES PARA A AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO OPACIFICANTE E DO PIGMENTO NA COR FINAL DO ESMALTE.....	113
6.8	TESTES PARA A AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE QUEIMA NA COR FINAL DOS ESMALTES PIGMENTADOS.....	117
7	<u>ADAPTAÇÃO DO MODELO DE KUBELKA-MUNK AOS ESMALTES ESTUDADOS....</u>	<u>120</u>
7.1	ESMALTE BASE COMO UM COMPONENTE DO SISTEMA.....	120
7.2	ESMALTES COM PIGMENTOS A BASE DE ZIRCONITA.....	121
7.2.1	ESMALTES VERDES OBTIDOS PELA MISTURA DE PIGMENTOS ZIRCONITA.....	124
7.3	ESMALTES COM O PIGMENTO ESPINÉLIO.....	125
8	<u>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</u>	<u>128</u>
8.1	ESMALTES AMARELOS.....	128

8.2	ESMALTES AZUIS.....	135
8.3	RESPOSTA DO MODELO: ESMALTES VERDES	143
8.4	ESMALTES VERMELHOS.....	147
8.5	ESMALTES PRETOS.....	152
8.6	AValiação DA PERFORMANCE DO MODELO DE K-M ADAPTADO.....	161
8.6.1	PREDIÇÃO DA COR DOS ESMALTES COM O MODELO DE K-M ADAPTADO.....	161
8.6.2	PREDIÇÃO DA COR DOS ESMALTES SEGUNDO PROCEDIMENTO DE EPPLER (1990).....	168
8.6.3	MODELO DE K-M ADAPTADO VERSUS MODELO DE K-M SEGUNDO EPPLER.....	173
8.7	INFLUÊNCIA DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO OPACIFICANTE E DO PIGMENTO AMARELO DE ZIRCONITA-PRASEODÍMIO NA COR DOS ESMALTES.....	173
8.7.1	OPACIFICANTE.....	174
8.7.2	PIGMENTO AMARELO DE ZIRCONITA-PRASEODÍMIO.....	175
8.8	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE QUEIMA.....	177
8.9	AValiação DA COR DE SUPORTES CERÂMICOS ESMALTADOS.....	184
9	CONCLUSÕES	186
9.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	188
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	189
	ANEXOS.....	195

ÍNDICE DE TABELAS

<u>TABELA 1 - DADOS DE COR EM ESMALTES COM VÁRIAS CONCENTRAÇÕES DE PIGMENTO ROSA DE CROMO-ESTANHO [EPPLER, 1996].....</u>	<u>31</u>
<u>TABELA 2 - COMPRIMENTOS DE ONDA DO ESPECTRO DA LUZ VISÍVEL.....</u>	<u>34</u>
<u>TABELA 3 - CORES ESPECTRAIS, SEUS COMPRIMENTOS DE ONDA E CORES COMPLEMENTARES. [RICHERSON, 1992].....</u>	<u>50</u>
<u>TABELA 4 - CLASSIFICAÇÃO DE PIGMENTOS CERÂMICOS - DCMA. [LOPEZ,2001].....</u>	<u>75</u>
<u>TABELA 5 - ÍNDICE DE REFRAÇÃO DOS OPACIFICANTES MAIS USADOS. [STEFANOV, 1988].....</u>	<u>82</u>
<u>TABELA 6 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA FRITA OPACA USADA COMO BASE PARA O ESMALTE.....</u>	<u>85</u>
<u>ÓXIDO.....</u>	<u>85</u>
<u>QUANTIDADE (% PESO).....</u>	<u>85</u>
<u>SiO₂.....</u>	<u>85</u>
<u>56,00.....</u>	<u>85</u>
<u>B₂O₃.....</u>	<u>85</u>
<u>5,65.....</u>	<u>85</u>
<u>Al₂O₃.....</u>	<u>85</u>
<u>5,07.....</u>	<u>85</u>
<u>MgO.....</u>	<u>85</u>
<u>3,40.....</u>	<u>85</u>

K₂O	85
3,40	85
CAO	85
9,40	85
F₂O₃	85
0,08	85
ZNO	85
9,60	85
ZR₂O	85
7,40	85

TABELA 7 - PIGMENTOS SELECIONADOS PARA COLORAÇÃO DOS ESMALTES.....

86

COR	86
ESTRUTURA PIGMENTO	86
AZUL	86
ZIRCONITA (ZR,V)SiO₄	86
AMARELO	86
ZIRCONITA (ZR,PR)SiO₄	86
VERMELHO	86
ZIRCONITA ZRSiO₄-Fe₂O₃	86
PRETO	86

<u>ESPINÉLIO (NI,FE)(FE,CR)2O4.....</u>	<u>86</u>
<u>TABELA 8 - ANÁLISE QUÍMICA DOS PIGMENTOS E DO OPACIFICANTE</u>	
<u>SELECIONADOS.....</u>	<u>88</u>
<u>TABELA 9 - DENSIDADE APARENTE DOS PIGMENTOS E DO OPACIFICANTE</u>	
<u>USADOS.....</u>	<u>88</u>
<u>TABELA 10 - DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE PARTÍCULA (% EM PESO) DOS</u>	
<u>PIGMENTOS E DO OPACIFICANTE SILICATO DE ZIRCÔNIO.....</u>	
<u>SILICATO DE ZIRCÔNIO.....</u>	<u>101</u>
<u>MICRONIZADO.....</u>	<u>101</u>
<u>100% DAS PARTÍCULAS ABAIXO DE 6,58 (µM).....</u>	<u>101</u>
<u>TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULA 1,08 (µM).....</u>	<u>101</u>
<u>PIGMENTO AMARELO-PR.....</u>	<u>101</u>
<u>(Z R,PR)SIO4.....</u>	<u>101</u>
<u>100% DAS PARTÍCULAS ABAIXO DE 16,64 (µM).....</u>	<u>101</u>
<u>TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULA 3,18 (µM).....</u>	<u>101</u>
<u>PIGMENTO AZUL-V</u>	<u>101</u>
<u>(ZR,V)SIO4.....</u>	<u>101</u>
<u>100% DAS PARTÍCULAS ABAIXO DE 47,29 (µM).....</u>	<u>101</u>
<u>TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULA 9,43 (µM).....</u>	<u>101</u>
<u>PIGMENTO PRETO</u>	<u>101</u>
<u>(NI,FE)(FE,CR)2O4.....</u>	<u>101</u>

<u>100% DAS PARTÍCULAS ABAIXO DE 13,74 (μM).....</u>	<u>101</u>
<u>TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULA 2,03 (μM).....</u>	<u>101</u>
<u>PIGMENTO VERMELHO</u>	<u>101</u>
<u>ZRSIO4-FE2O3.....</u>	<u>101</u>
<u>100% DAS PARTÍCULAS ABAIXO DE 16,49 (μM).....</u>	<u>101</u>
<u>TAMANHO MÉDIO DE PARTÍCULA 2,76 (μM).....</u>	<u>101</u>
<u>TABELA 11 - CONCENTRAÇÃO DOS PIGMENTOS E DO OPACIFICANTE</u>	
<u>ADICIONADA AO ESMALTE BASE PARA OBTENÇÃO DOS ESMALTES</u>	
<u>PIGMENTADOS.....</u>	<u>107</u>
<u>TABELA 12 - TAMANHO DAS ABERTURAS DAS DIFERENTES PLACAS DO</u>	
<u>ESPECTROFOTÔMETRO.....</u>	<u>111</u>
<u>PLACA.....</u>	<u>111</u>
<u>ÁREA MEDIDA.....</u>	<u>111</u>
<u>ÁREA ILUMINADA.....</u>	<u>111</u>
<u>USAV.....</u>	<u>111</u>
<u>2,5 MM.....</u>	<u>111</u>
<u>6,5 MM.....</u>	<u>111</u>
<u>SAV.....</u>	<u>111</u>
<u>5 MM.....</u>	<u>111</u>
<u>9 MM.....</u>	<u>111</u>
<u>LAV.....</u>	<u>111</u>
<u>26 MM.....</u>	<u>111</u>

<u>30 MM.....</u>	<u>111</u>
<u>TABELA 13 - PARÂMETROS L*, A*, B* (CIELAB) DOS ESMALTES VERDES PRODUZIDOS.....</u>	<u>145</u>
<u>TABELA 14 - REFLECTÂNCIAS EXPERIMENTAIS E PREVISTAS PELO MODELO DE K-M ADAPTADO PARA OS ESMALTES AMARELOS COM SEUS RESPECTIVOS DESVIOS.....</u>	<u>162</u>
<u>TABELA 15 - REFLECTÂNCIAS EXPERIMENTAIS E PREVISTAS PELO MODELO DE K-M ADAPTADO PARA OS ESMALTES AZUIS COM SEUS RESPECTIVOS DESVIOS.....</u>	<u>164</u>
<u>TABELA 16 - REFLECTÂNCIAS EXPERIMENTAIS E PREVISTAS PELO MODELO DE K-M ADAPTADO PARA OS ESMALTES VERDES COM SEUS RESPECTIVOS DESVIOS.....</u>	<u>165</u>
<u>TABELA 17 - REFLECTÂNCIAS EXPERIMENTAIS E PREVISTAS PELO MODELO DE K-M ADAPTADO PARA OS ESMALTES VERMELHOS COM SEUS RESPECTIVOS DESVIOS.....</u>	<u>166</u>
<u>TABELA 18 - REFLECTÂNCIAS EXPERIMENTAIS E PREVISTAS PELO MODELO DE K-M ADAPTADO PARA OS ESMALTES PRETOS E SEUS RESPECTIVOS DESVIOS.....</u>	<u>167</u>
<u>TABELA 19 - FUNÇÃO DE KUBELKA-MUNK DOS ESMALTES AMARELOS E DO ESMALTE COM 5% DE OPACIFICANTE.....</u>	<u>196</u>
<u>TABELA 20 - COEFICIENTES DE ABSORÇÃO DO ESMALTE (KE), DO OPACIFICANTE (KO) E DO PIGMENTO AMARELO ZIRCONITA PRASEODÍMIO (KP).....</u>	<u>197</u>
<u>TABELA 21 - FUNÇÃO DE KUBELKA-MUNK DOS ESMALTES AZUIS, DO ESMALTE BASE E DO ESMALTE COM OPACIFICANTE.....</u>	<u>197</u>

**TABELA 22 - COEFICIENTES DE ABSORÇÃO DO ESMALTE (KE), DO
OPACIFICANTE (KO) E DO PIGMENTO AZUL ZIRCONITA VANÁDIO (KP)..... 198**

**TABELA 23 - REFLECTÂNCIAS EXPERIMENTAIS DOS ESMALTES AMARELOS
COM O OPACIFICANTE SILICATO DE ZIRCÔNIO PASSANTE EM MALHA 200
MESH E PASSANTE EM MALHA 100 MESH (%PIGMENTO/%OPACIFICANTE)....199**

**TABELA 24 - REFLECTÂNCIAS EXPERIMENTAIS DOS ESMALTES AMARELOS
COM O OPACIFICANTE SILICATO DE ZIRCÔNIO MICRONIZADO E PIGMENTO
AMARELO ZIRCONITA-PRASEODÍMIO ANTES E APÓS A MICRONIZAÇÃO (%
PIGMENTO/% OPACIFICANTE).....200**

ÍNDICE DE FIGURAS

<u>FIGURA 1 -DESTINO DAS EXPORTAÇÕES BRASILEIRAS DE REVESTIMENTOS CERÂMICOS EM 2002. [ANFACER, 2004].</u>	<u>29</u>
<u>FIGURA 2 -ESPECTRO DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA [PRECISE COLOR COMMUNICATION, 2000].</u>	<u>35</u>
<u>FIGURA 3 -GRÁFICO DE REFLECTÂNCIA ESPECTRAL DE DIFERENTES CORES [PETTER,2000].</u>	<u>36</u>
<u>FIGURA 4 -SEÇÃO HORIZONTAL DO OLHO HUMANO (A); ESTRUTURA DA RETINA (B) [ADAPTADO DE PETTER, 2000].</u>	<u>37</u>
<u>FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA PERCEPÇÃO DA COR POR UM OBSERVADOR [MELCHIADES, 1999].</u>	<u>38</u>
<u>FIGURA 6 - DISTRIBUIÇÃO ESPECTRAL DOS ILUMINANTES PADRÃO CIE [PETTER, 2000].</u>	<u>39</u>
<u>FIGURA 7 -OBSERVADOR PADRÃO: FUNÇÕES DE COR CORRESPONDENTES À SENSIBILIDADE ESPECTRAL DO OLHO HUMANO [MINOLTA, 2000].</u>	<u>41</u>
<u>FIGURA 8 -DIAGRAMA DE CROMATICIDADE XY [LINOCOLOR, 2000].</u>	<u>42</u>
<u>FIGURA 9 -ELIPSES QUE INDICAM A DIFERENÇA DE COR ΔE NO SISTEMA YXY [MAC ADAM APUD PETTER, 2000].</u>	<u>43</u>
<u>FIGURA 10 -ESPAÇO DE COR $L^* A^* B^*$. [LINOCOLOR, 2000].</u>	<u>44</u>
<u>FIGURA 11 -ESQUEMA DO FUNCIONAMENTO DE UM COLORÍMETRO. [ADAPTADO DE I.CER.S, 2000].</u>	<u>45</u>
<u>FIGURA 12 -ESQUEMA DE FUNCIONAMENTO DE UM ESPECTROFOTÔMETRO. [PETTER, 2000].</u>	<u>47</u>

<u>FIGURA 13 -TEORIA DAS BANDAS DE ENERGIA (ΔE = ABERTURA DE BANDA EM EV) [VAUGHAN, 1990].....</u>	<u>50</u>
<u>FIGURA 14 - RAO DE LUZ REFLETIDO E REFRAATADO.....</u>	<u>51</u>
<u>FIGURA 15 - COMPORTAMENTO DOS RAIOS REFLETIDOS POR SUPERFÍCIES DE RUGOSIDADES CRESCENTES. [PETTER, 1994].....</u>	<u>53</u>
<u>FIGURA 16 -ESPALHAMENTO DA LUZ (A); FENÔMENOS QUE CAUSAM O ESPALHAMENTO DA LUZ (B). [ADAPTADO DE PETTER, 2000].....</u>	<u>54</u>
<u>FIGURA 17 -INTERAÇÃO DE UM RAO DE LUZ COM UM CORPO OPACO (A) E COM UM CORPO TRANSLÚCIDO (B). [KINGERY, 1960].....</u>	<u>57</u>
<u>FIGURA 18 -MODELO DOS DOIS FLUXOS (A); DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA SEÇÃO TRANSVERSAL DE UMA CAMADA COLORIDA (B). [WYSZECHI, 1982 E PETTER, 2000].....</u>	<u>60</u>
<u>FIGURA 19 -EVOLUÇÃO DE F(R) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MÁSSICA DO PIGMENTO [KUBELKA, 1948].....</u>	<u>63</u>
<u>FIGURA 20 -GRÁFICO QUE MOSTRA A RELAÇÃO DA REFLECTÂNCIA, R_{∞} COM A RAZÃO K/S DE ACORDO COM A EQUAÇÃO 24.[PATTON, 1973].....</u>	<u>65</u>
<u>FIGURA 21 -COEFICIENTE DE ABSORÇÃO K PARA ILUMINAÇÃO DIFUSA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE TRÊS PIGMENTOS VERMELHOS DE ÓXIDO DE FERRO.[BUXBAUM, 1993].....</u>	<u>66</u>
<u>FIGURA 22 -COEFICIENTE DE ESPALHAMENTO, S, EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE PIGMENTO.[BUXBAUM, 1993].....</u>	<u>67</u>
<u>FIGURA 23 -CLASSIFICAÇÃO DOS PIGMENTOS CERÂMICOS SEGUNDO A COR. [LOPEZ, 2001].....</u>	<u>74</u>
<u>FIGURA 24 -CICLO DE QUEIMA CARACTERÍSTICO DO ESMALTE BASE E DEMAIS ESMALTES PIGMENTADOS ANALISADOS NO TRABALHO.....</u>	<u>87</u>

<u>FIGURA 25 -ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DA FRITA OPACA (CONSTITUINTE PRINCIPAL DO ESMALTE BASE).....</u>	<u>90</u>
<u>FIGURA 26 -ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO OPACIFICANTE SILICATO DE ZIRCÔNIO MICRONIZADO (ZRSIO4) UTILIZADO NOS ESMALTES COLORIDOS.....</u>	<u>91</u>
<u>FIGURA 27 -ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO PIGMENTO AMARELO ZIRCONITA-PRASEODÍMIO, (ZR, PR)SIO4.....</u>	<u>92</u>
<u>FIGURA 28 -ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO PIGMENTO AZUL DE ZIRCONITA-VANÁDIO, (ZR, V)SIO4.....</u>	<u>92</u>
<u>FIGURA 29 -ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO PIGMENTO VERMELHO DE ZIRCONITA-HEMATITA, (ZRSIO4-FE2O4).....</u>	<u>92</u>
<u>FIGURA 30 -ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO PIGMENTO PRETO ESPINÉLIO – NI-FE-CR.....</u>	<u>93</u>
<u>FIGURA 31 -ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIS X DO ESMALTE BASE APÓS A QUEIMA.....</u>	<u>94</u>
<u>FIGURA 32 -ANÁLISE MICROESTRUTURAL DOS PIGMENTOS OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....</u>	<u>95</u>
<u>FIGURA 33 -ANÁLISE MICROESTRUTURAL DO ESMALTE BASE APÓS A QUEIMA (CRISTAIS DE SILICATO DE ZIRCÔNIO) OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....</u>	<u>96</u>
<u>FIGURA 34 -ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ATD) DA FRITA OPACA USADA NO ESMALTE BASE.....</u>	<u>97</u>
<u>FIGURA 35 -ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ATD) DO ESMALTE BASE.....</u>	<u>98</u>
<u>FIGURA 36 -ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ATD) DO ESMALTE BASE CONTENDO 5% DE PIGMENTO AMARELO DE ZIRCONITA-PRASEODÍMIO.....</u>	<u>98</u>

<u>FIGURA 37 - ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ATD) DO ESMALTE BASE CONTENDO 5% DO PIGMENTO AZUL DE ZIRCONITA-VANÁDIO.....</u>	<u>99</u>
<u>FIGURA 38 -ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ATD) DO ESMALTE BASE CONTENDO 5% DO PIGMENTO VERMELHO DE ZIRCONITA-FE₂O₃.....</u>	<u>99</u>
<u>FIGURA 39 -ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (ATD) DO ESMALTE BASE CONTENDO 5% DO PIGMENTO PRETO ESPINÉLIO DE CR-NI-FE.....</u>	<u>100</u>
<u>FIGURA 40 - ANÁLISE ESPECTRAL DO ENGOBES VERMELHO E BRANCO (APÓS A QUEIMA) E DOS ENGOBES COBERTOS POR UMA CAMADA DE 0,6 MM DE ESMALTE BASE (OPACO).....</u>	<u>103</u>
<u>FIGURA 41 -ANÁLISE ESPECTRAL DOS ENGOBES BRANCO E VERMELHO COM DIFERENTES ESPESSURAS DE CAMADA DE ESMALTE OPACO.</u>	<u>104</u>
<u>FIGURA 42 -ANÁLISE ESPECTRAL DOS ENGOBES BRANCO E VERMELHO E DOS ENGOBES COBERTOS COM CAMADA DE ESMALTE OPACO DE 1,5 MM DE ESPESSURA (APÓS A QUEIMA).....</u>	<u>105</u>
<u>FIGURA 43 -FLUXOGRAMA MOSTRANDO AS ETAPAS SEGUIDAS PARA A OBTENÇÃO DE BOTÕES DOS ESMALTES E DOS SUPORTES CERÂMICOS ESMALTADOS.....</u>	<u>109</u>
<u>FIGURA 44 -ALGUNS BOTÕES DOS ESMALTES PREPARADOS.....</u>	<u>110</u>
<u>FIGURA 45 -ESPECTROFOTÔMETRO UTILIZADO: SPECTRAFLASH 600 DATACOLOR.....</u>	<u>112</u>
<u>FIGURA 46 -DIAGRAMA ÓPTICO DO ESPECTROFOTÔMETRO SPECTRAFLAS 600.</u>	<u>112</u>
<u>FIGURA 47 -DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO SILICATO DE ZIRCÔNIO (A) MALHA 100 MESH; (B) MALHA 200 MESH.....</u>	<u>114</u>
<u>FIGURA 48 -DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO PIGMENTO AMARELO DE ZIRCONITA-PRASEODÍMIO (A) NÃO MICRONIZADO; (B) MICRONIZADO.....</u>	<u>117</u>

<u>FIGURA 49 -PERFIS DAS TEMPERATURAS DE QUEIMA DOS ESMALTES.....</u>	<u>117</u>
<u>FIGURA 50 -MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DO ESMALTE AMARELO COM 2,5% DE PIGMENTO E 2,5% DE OPACIFICANTE (A); E COM 5% DE PIGMENTO (B).....</u>	<u>128</u>
<u>FIGURA 51 -ANÁLISE MICROESTRUTURAL (OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)) MOSTRANDO A DISPERSÃO DO PIGMENTO AMARELO DE ZIRCONITA-PRASEODÍMIO (5%) NO ESMALTE.....</u>	<u>129</u>
<u>FIGURA 52 -REFLECTÂNCIA MÉDIA DOS ESMALTES AMARELOS COM 5% DE PIGMENTO AMARELO DE ZIRCONITA-PRASEODÍMIO E SEUS RESPECTIVOS DESVIOS.....</u>	<u>130</u>
<u>FIGURA 53 -ANÁLISE ESPECTRAL EXPERIMENTAL DOS TRÊS ESMALTES PREPARADOS PARA DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES ÓPTICAS DO MODELO DE K-M ADAPTADO DOS ESMALTES AMARELOS.</u>	<u>130</u>
<u>FIGURA 54 -CURVAS ESPECTRAIS EXPERIMENTAIS DOS ESMALTES AMARELOS FORMULADOS PARA VERIFICAÇÃO DA PERFORMANCE DO MODELO DE K-M ADAPTADO.....</u>	<u>131</u>
<u>FIGURA 55 -FUNÇÃO DE KUBELKA-MUNK DOS ESMALTES AMARELOS E DO ESMALTE COM 5% DE OPACIFICANTE OBTIDA A PARTIR DAS ANÁLISES ESPECTRAIS.....</u>	<u>132</u>
<u>FIGURA 56 -ABSORÇÃO DE K-M EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PIGMENTO AMARELO DE ZIRCONITA-PRASEODÍMIO NO ESMALTE.</u>	<u>132</u>
<u>FIGURA 57 -PARÂMETRO +B (AMARELO) DO SISTEMA CIELAB DOS ESMALTES AMARELOS EM FUNÇÃO DO PERCENTUAL DE PIGMENTO AMARELO ZIRCONITA-PRASEODÍMIO ADICIONADO.....</u>	<u>133</u>
<u>FIGURA 58 -LUMINOSIDADE DOS ESMALTES AMARELOS EM FUNÇÃO DO PERCENTUAL DE PIGMENTO AMARELO DE ZIRCONITA-PRASEODÍMIO.....</u>	<u>134</u>

<u>FIGURA 59 -COEFICIENTES DE ABSORÇÃO (K) DO PIGMENTO AMARELO, DO OPACIFICANTE E DO ESMALTE BASE.....</u>	<u>135</u>
<u>FIGURA 60 -FUNÇÃO DE KUBELKA-MUNK DOS ESMALTES AMARELOS: EXPERIMENTAL E OBTIDA A PARTIR DO MODELO DE K-M ADAPTADO.....</u>	<u>135</u>
<u>FIGURA 61 -MICROGRAFIAS DOS ESMALTES AZUIS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV); (A) ESMALTE AZUL COM 5% DE PIGMENTO AZUL DE ZIRCONITA-VANÁDIO; (B) ESMALTE COM 2,5% DE PIGMENTO AZUL DE ZIRCONITA-VANÁDIO E 2,5% DE OPACIFICANTE.....</u>	<u>136</u>
<u>FIGURA 62 -ANÁLISE MICROESTRUTURAL OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARRESURA (MEV) DO ESMALTE AZUL (5% DE PIGMENTO AZUL DE ZIRCONITA-VANÁDIO).</u>	<u>137</u>
<u>FIGURA 63 -ANÁLISE ESPECTRAL EXPERIMENTAL DO ESMALTE BASE, DO ESMALTE COM 5% DE OPACIFICANTE E DO ESMALTE COM 5% DE PIGMENTO AZUL ZIRCONITA-VANÁDIO UTILIZADOS PARA DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES DO MODELO DE K-M ADAPTADO.....</u>	<u>137</u>
<u>FIGURA 64 -ANÁLISE ESPECTRAL EXPERIMENTAL DOS ESMALTES AZUIS FORMULADOS PARA VERIFICAÇÃO DA PERFORMANCE DO MODELO DE K-M ADAPTADO.....</u>	<u>138</u>
<u>FIGURA 65 -FUNÇÃO DE KUBELKA-MUNK DO ESMALTE BASE E DOS ESMALTES AZUIS, CALCULADAS A PARTIR DAS ANÁLISES ESPECTRAIS EXPERIMENTAIS...</u>	<u>139</u>
<u>FIGURA 66 -REFLECTÂNCIA MÉDIA DOS ESMALTES AZUIS COM 5% DE PIGMENTO AZUL DE ZIRCONITA-VANÁDIO E SEUS RESPECTIVOS DESVIOS..</u>	<u>139</u>
<u>FIGURA 67 -ABSORÇÃO DE K-M EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PIGMENTO AZUL DE ZIRCONITA-VANÁDIO NO ESMALTE.</u>	<u>140</u>

<u>FIGURA 68 -PARÂMETRO -B (AZUL) DO SISTEMA CIELAB DOS ESMALTES AZUIS EM FUNÇÃO DO PERCENTUAL DE PIGMENTO AZUL DE ZIRCONITA-VANÁDIO ADICIONADO.....</u>	<u>140</u>
<u>FIGURA 69 -LUMINOSIDADE DOS ESMALTES AZUIS EM FUNÇÃO DO PERCENTUAL DE PIGMENTO AZUL DE ZIRCONITA-VANÁDIO.....</u>	<u>141</u>
<u>FIGURA 70 -COEFICIENTES DE ABSORÇÃO (K) DO PIGMENTO AZUL ZIRCONITA-VANÁDIO, DO OPACIFICANTE SILICATO DE ZIRCÔNIO E DO ESMALTE BASE.....</u>	<u>142</u>
<u>FIGURA 71 -FUNÇÃO DE KUBELKA-MUNK EXPERIMENTAL E OBTIDA A PARTIR DO MODELO DE K-M ADAPTADO DOS ESMALTES AZUIS CONTENDO O PIGMENTO AZUL ZIRCONITA-VANÁDIO E OPACIFICANTE SILICATO DE ZIRCÔNIO.....</u>	<u>142</u>
<u>FIGURA 72 -ANÁLISE MICROESTRUTURAL DO ESMALTE VERDE COM 3,25% DE PIGMENTO AMARELO DE ZIRCONITA-PRASEODÍMIO E 1,75% DE PIGMENTO AZUL DE ZIRCONITA-VANÁDIO (RAZÃO 65/35) OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....</u>	<u>143</u>
<u>FIGURA 73 -ANÁLISE ESPECTRAL EXPERIMENTAL DOS ESMALTES VERDES.....</u>	<u>144</u>
<u>FIGURA 74 -FUNÇÃO DE KUBELKA-MUNK EXPERIMENTAL E OBTIDA A PARTIR DO MODELO DE K-M ADAPTADO DO ESMALTE VERDE CONTENDO O PIGMENTO AMARELO DE ZIRCONITA-PRASEODÍMIO E AZUL DE ZIRCONITA-VANÁDIO NA RAZÃO DE 65/35.....</u>	<u>145</u>
<u>FIGURA 75 -FUNÇÃO DE KUBELKA-MUNK EXPERIMENTAL E OBTIDA A PARTIR DO MODELO DE K-M ADAPTADO DO ESMALTE VERDE CONTENDO O PIGMENTO AMARELO DE ZIRCONITA-PRASEODÍMIO E AZUL DE ZIRCONITA-VANÁDIO NA RAZÃO DE 70/30.....</u>	<u>145</u>

<u>FIGURA 76 -MICROGRAFIA DO ESMALTE VERMELHO (5% DE PIGMENTO ZIRCONITA-FE₂O₃) OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....</u>	<u>147</u>
<u>FIGURA 77 -ANÁLISE ESPECTRAL EXPERIMENTAL DO ESMALTE BASE, DO ESMALTE COM 5% DE OPACIFICANTE E DO ESMALTE COM 5% DE PIGMENTO VERMELHO ZIRCONITA-FE₂O₃ UTILIZADOS PARA OBTENÇÃO DAS CONSTANTES DO MODELO DE K-M ADAPTADO.....</u>	<u>148</u>
<u>FIGURA 78 -ANÁLISE ESPECTRAL EXPERIMENTAL DOS ESMALTES VERMELHOS (CONTENDO PIGMENTO E OPACIFICANTE) FORMULADOS PARA VERIFICAÇÃO DA PERFORMANCE DO MODELO DE K-M ADAPTADO.....</u>	<u>148</u>
<u>FIGURA 79 -FUNÇÃO DE KUBELKA-MUNK DO ESMALTE BASE, DO ESMALTE COM 5% DE OPACIFICANTE E DOS ESMALTES VERMELHOS (CALCULADAS A PARTIR DAS ANÁLISES ESPECTRAIS EXPERIMENTAIS).....</u>	<u>149</u>
<u>FIGURA 80 -ABSORÇÃO DE K-M EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE PIGMENTO VERMELHO ZIRCONITA-FE₂O₃ NO ESMALTE.....</u>	<u>149</u>
<u>FIGURA 81 -COEFICIENTE DE ABSORÇÃO: DO PIGMENTO VERMELHO ZIRCONITA-FE₂O₃ (A), DO OPACIFICANTE SILICATO DE ZIRCÔNIO E DO ESMALTE BASE (B).....</u>	<u>150</u>
<u>FIGURA 82 -FUNÇÃO DE KUBELKA-MUNK EXPERIMENTAL E OBTIDA A PARTIR DO MODELO DE K-M ADAPTADO DOS ESMALTES VERMELHOS COM PIGMENTO VERMELHO ZIRCONITA-F₂O₃ E OPACIFICANTE.....</u>	<u>151</u>
<u>FIGURA 83 -PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS (L*,A*, B*) DO SISTEMA CIELAB DOS ESMALTES VERMELHOS EM FUNÇÃO DO PERCENTUAL DE PIGMENTO VERMELHO ZIRCONITA-FE₂O₃ ADICIONADO.....</u>	<u>152</u>
<u>FIGURA 84 -MICROGRAFIAS DOS ESMALTES PRETOS OBTIDAS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV): (A) 5% NI-FE-CR (B) 3% NI-FE-CR E 2% DE OPACIFICANTE.....</u>	<u>153</u>

<u>FIGURA 85 -ANÁLISE MICROESTRUTURAL OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DO ESMALTE PRETO COM 5% DE PIGMENTO ESPINÉLIO NI-FE-CR.</u>	<u>154</u>
<u>FIGURA 86 -ANÁLISES ESPECTRAIS EXPERIMENTAIS DOS ESMALTES UTILIZADOS PARA DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES DO MODELO DE K-M ADAPTADO PARA PREDIÇÃO DA COR DOS ESMALTES PRETOS.....</u>	<u>155</u>
<u>FIGURA 87 -ANÁLISE ESPECTRAL EXPERIMENTAL DOS ESMALTES PRETOS FORMULADOS PARA VERIFICAÇÃO DA PERFORMANCE DO MODELO DE K-M ADAPTADO.....</u>	<u>155</u>
<u>FIGURA 88 -FUNÇÃO DE KUBELKA-MUNK DO ESMALTE BASE, DO ESMALTE COM 5% DE OPACIFICANTE E DOS ESMALTES PRETOS (CALCULADAS A PARTIR DAS ANÁLISES ESPECTRAIS EXPERIMENTAIS).....</u>	<u>156</u>
<u>FIGURA 89 -COEFICIENTES DE ABSORÇÃO DO ESMALTE BASE (KE) E DO OPACIFICANTE SILICATO DE ZIRCÔNIO (KO).....</u>	<u>157</u>
<u>FIGURA 90 -.COEFICIENTE DE ABSORÇÃO DO PIGMENTO PRETO ESPINÉLIO (NI-FE-CR).....</u>	<u>157</u>
<u>FIGURA 91 -COEFICIENTE DE ESPALHAMENTO (SP) DO PIGMENTO PRETO ESPINÉLIO (NI-FE-CR).....</u>	<u>158</u>
<u>FIGURA 92 -FUNÇÃO DE KUBELKA-MUNK EXPERIMENTAL E OBTIDA A PARTIR DO MODELO DE K-M ADAPTADO DOS ESMALTES PRETOS COM PIGMENTO PRETO ESPINÉLIO (NI-FE-CR) E OPACIFICANTE.....</u>	<u>158</u>
<u>FIGURA 93 -ABSORÇÃO DE K-M EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO PIGMENTO PRETO ESPINÉLIO (NI-FE-CR) NO ESMALTE.....</u>	<u>159</u>
<u>FIGURA 94 -PARÂMETROS L*, A*, B* DO SISTEMA CIELAB EM FUNÇÃO DO PERCENTUAL DO PIGMENTO ESPINÉLIO PRETO (NI-FE-CR) NOS ESMALTES.....</u>	<u>161</u>

<u>FIGURA 95 -CURVAS ESPECTRAIS EXPERIMENTAIS E OBTIDAS A PARTIR DO MODELO DE K-M ADAPTADO DOS ESMALTES AMARELOS (PIGMENTO AMARELO DE ZIRCONITA-PRASEODÍMIO + OPACIFICANTE).....</u>	<u>163</u>
<u>FIGURA 96 -CURVAS ESPECTRAIS EXPERIMENTAIS E OBTIDAS A PARTIR DO MODELO DE K-M ADAPTADO DOS ESMALTES AZUIS (PIGMENTO AZUL DE ZIRCONITA-VANÁDIO + OPACIFICANTE).....</u>	<u>164</u>
<u>FIGURA 97 -CURVA ESPECTRAL EXPERIMENTAL E OBTIDA A PARTIR DO MODELO (K-M ADAPTADO) DO ESMALTE VERDE COM 1,75% DO PIGMENTO AMARELO ZIRCONITA-PRASEODÍMIO E 3,25% DO PIGMENTO AZUL ZIRCONITA-VANÁDIO (RAZÃO 65/35).....</u>	<u>166</u>
<u>FIGURA 98 -CURVAS ESPECTRAL EXPERIMENTAL E OBTIDA A PARTIR DO MODELO (K-M ADAPTADO) DO ESMALTE VERDE COM 1,5% DO PIGMENTO AMARELO DE ZIRCONITA-PRASEODÍMIO E 3,5% DO PIGMENTO AZUL DE ZIRCONITA-VANÁDIO (RAZÃO 70/30).....</u>	<u>166</u>
<u>FIGURA 99 -CURVAS ESPECTRAIS EXPERIMENTAIS E OBTIDAS A PARTIR DO MODELO DE K-M ADAPTADO DOS ESMALTES VERMELHOS (PIGMENTO VERMELHO ZIRCONITA-FE₂O₃ +OPACIFICANTE).....</u>	<u>167</u>
<u>FIGURA 100 -CURVAS ESPECTRAIS EXPERIMENTAIS E OBTIDAS A PARTIR DO MODELO DE K-M ADAPTADO DOS ESMALTES PRETOS (PIGMENTO ESPINÉLIO PRETO DE NI-FE-CR + OPACIFICANTE).....</u>	<u>168</u>
<u>FIGURA 101 -CURVAS ESPECTRAIS EXPERIMENTAIS E OBTIDAS A PARTIR DO MODELO DE K-M (SEGUNDO EPPLER) DOS ESMALTES AMARELOS CONTENDO O PIGMENTO AMARELO DE ZIRCONITA-PRASEODÍMIO E OPACIFICANTE.....</u>	<u>169</u>
<u>FIGURA 102 -CURVAS ESPECTRAIS EXPERIMENTAIS E OBTIDAS A PARTIR DO MODELO DE K-M (SEGUNDO EPPLER) DOS ESMALTES AZUIS CONTENDO O PIGMENTO AZUL DE ZIRCONITA-VANADIO E OPACIFICANTE.....</u>	<u>170</u>

<u>FIGURA 103 -CURVAS ESPECTRAIS EXPERIMENTAIS E PREVISTAS PELO MODELO DE K-M (SEGUNDO EPPLER) DO ESMALTE VERDE 65/35 COM E SEM A ESTIMATIVA DOS VALORES DE SP DO PIGMENTO AMARELO.</u>	<u>170</u>
<u>FIGURA 104 -CURVAS ESPECTRAIS EXPERIMENTAIS E PREVISTAS PELO MODELO DE K-M (SEGUNDO EPPLER) DO ESMALTE VERDE 70/30 COM E SEM A ESTIMATIVA DOS VALORES DE SP DO PIGMENTO AMARELO.</u>	<u>171</u>
<u>FIGURA 105 -CURVAS ESPECTRAIS EXPERIMENTAIS E OBTIDAS A PARTIR DO MODELO DE K-M SEGUNDO EPPLER (1990) DOS ESMALTES VERMELHOS CONTENDO O PIGMENTO VERMELHO ZIRCONITA-FE₂O₃ E OPACIFICANTE..</u>	<u>171</u>
<u>FIGURA 106 -CURVAS ESPECTRAIS EXPERIMENTAIS E OBTIDAS A PARTIR DO MODELO DE K-M SEGUNDO EPPLER (1990) DOS ESMALTES PRETOS CONTENDO O PIGMENTO ESPINÉLIO PRETO NI-FE-CR E OPACIFICANTE.....</u>	<u>172</u>
<u>FIGURA 107 -ANÁLISE ESPECTRAL EXPERIMENTAL DOS ESMALTES AMARELOS COM OPACIFICANTE SILICATO DE ZIRCÔNIO MALHA 200 MESH E MALHA 100 MESH.....</u>	<u>174</u>
<u>FIGURA 108 -ANÁLISE ESPECTRAL EXPERIMENTAL DOS ESMALTES COM 5% DO OPACIFICANTE SILICATO DE ZIRCÔNIO: MICRONIZADO, PASSANTE EM MALHA 200 MESH E PASSANTE EM MALHA 100 MESH.....</u>	<u>175</u>
<u>FIGURA 109 -ANÁLISE ESPECTRAL EXPERIMENTAL DOS ESMALTES AMARELOS COM OPACIFICANTE (SILICATO DE ZIRCÔNIO MICRONIZADO) E PIGMENTO AMARELO ZIRCONITA-PRASEODÍMIO ANTES E APÓS SUA MICRONIZAÇÃO.....</u>	<u>176</u>
<u>FIGURA 110 -ANÁLISE ESPECTRAL EXPERIMENTAL DOS ESMALTES AMARELOS COM 5% DO PIGMENTO AMARELO DE ZIRCONITA-PRASEODÍMIO ANTES E APÓS A MICRONIZAÇÃO.....</u>	<u>177</u>

<u>FIGURA 111 -CURVAS ESPECTRAIS EXPERIMENTAIS (MÉDIAS) DOS ESMALTES AZUIS COM 5% DE PIGMENTO AZUL DE ZIRCONITA-VANÁDIO EM TRÊS TEMPERATURAS DE QUEIMA DISTINTAS.....</u>	<u>178</u>
<u>FIGURA 112 -ANÁLISE QUANTITATIVA DAS FASES (MÉTODO RIETVELD COMBINADO) PRESENTES NO ESMALTE COM 5% DE PIGMENTO AZUL DE ZIRCONITA-VANÁDIO APÓS A QUEIMA A 1150°C.....</u>	<u>181</u>
<u>FIGURA 113 -ANÁLISE QUANTITATIVA DAS FASES (MÉTODO RIETVELD) PRESENTES NO ESMALTE COM 5% DE PIGMENTO AZUL DE ZIRCONITA-VANÁDIO APÓS A QUEIMA A 1175°C.....</u>	<u>182</u>
<u>FIGURA 114 -ANÁLISE QUANTITATIVA DAS FASES (MÉTODO RIETVELD) PRESENTES NO ESMALTE COM 5% DE PIGMENTO AZUL ZIRCONITA-VANÁDIO APÓS A QUEIMA A 1200°C.....</u>	<u>182</u>
<u>FIGURA 115 -ANÁLISE MICROESTRUTURAL OBTIDA POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DOS ESMALTES AZUIS (5% DE AZUL ZIRCONITA-VANÁDIO) NOS TRÊS CICLOS DE QUEIMA AVALIADOS.....</u>	<u>183</u>
<u>FIGURA 116 -CURVAS ESPECTRAIS EXPERIMENTAIS E PREVISTAS PELO DO MODELO DE K-M ADAPTADO DOS SUPORTES ESMALTADOS A BINIL: ESMALTES PRETOS.....</u>	<u>185</u>
<u>FIGURA 117 -CURVAS ESPECTRAIS EXPERIMENTAIS E OBTIDAS A PARTIR DO MODELO DE K-M ADAPTADO DOS SUPORTES ESMALTADOS A BINIL COM OS ESMALTES VERMELHOS.....</u>	<u>185</u>

RESUMO

A formulação, bem como os ajustes da cor dos esmaltes na indústria de revestimentos cerâmicos, ainda é predominantemente empírica, dificultando seu controle e, conseqüentemente, prejudicando a reprodutibilidade. Esse trabalho teve como objetivo principal aplicar e avaliar a eficiência do uso da espectrofotometria, juntamente com o modelo de Kubelka-Munk (já conhecido e consolidado em outros setores industriais) na predição de cores de esmaltes cerâmicos opacos obtidos pela mistura de pigmentos e opacificante. O modelo de Kubelka-Munk permite relacionar a cor do esmalte resultante com a concentração dos pigmentos adicionados. Foram preparados esmaltes com percentuais diversos de pigmento (amarelo zirconita-praseodímio, azul zirconita-vanádio, vermelho zirconita-ferro e preto espinélio Ni-Fe-Cr) e opacificante (zirconita) e, a partir da determinação das constantes ópticas de difusão e absorção da luz do esmalte, opacificante e pigmentos foi possível prever com boa precisão o espectro de reflectância (cor) dos esmaltes produzidos. Após a caracterização física e química dos componentes dos esmaltes (frita, pigmentos e opacificante) foram sugeridas adaptações ao modelo que facilitam o procedimento experimental para a análise. As reflectâncias previstas pelo modelo de Kubelka-Munk adaptado foram de excelente concordância com as reflectâncias experimentais, com desvios inferiores a 2,0 %. Foi também avaliada a influência da distribuição granulométrica do opacificante e pigmentos na obtenção da cor, bem como da temperatura de queima. Apesar da estabilidade térmica dos pigmentos, alterações significativas na cor dos esmaltes foram observadas devido à cristalização da zirconita a partir da frita utilizada. A micronização do opacificante proporciona um espalhamento mais efetivo da luz, evidenciando suas propriedades ópticas. Já a micronização do pigmento amarelo zirconita-praseodímio não afetou significativamente a reflectância dos esmaltes avaliados. O uso da espectrofotometria, juntamente com o modelo de Kubelka-Munk é uma poderosa ferramenta para agilizar as formulações e ajustes de cores de esmaltes cerâmicos e, quando usados adequadamente podem facilitar a obtenção da cor desejada e proporcionar economias significativas.

ABSTRACT

The formulation, as well as the adjustments of colour of glazes in the ceramic coating industry, is still empirical, making its control difficult and consequently impairing repetition. The main object of this work was to apply and evaluate the efficiency of spectrophotometry and the Kubelka-Munk model (already known and consolidated in other industrial sectors), in the prediction of colours of opaque ceramic enamels obtained by the mixture of pigments and opacifier. The model of Kubelka-Munk permits the relation of the final pigment with the concentration of added pigments. Glazes with various percentages of pigment were prepared (praseodymium-zircon yellow, vanadium-zircon blue, iron-zircon coral and spinel (Ni-Fe-Cr) black) and as from the determination of constants of optical diffusion and absorption of light of the enamel, opacifier and pigment, it was possible to predict with reasonable accuracy the spectrum of reflectance (colour) of the produced enamels. After the physical and chemical characterization of the components of the glazes (frit, pigments and opacifier), suggestions for adaptations to the model to facilitate the experimental procedure for analysis were made. Reflectances predicted by the adapted model of Kubelka-Munk were in excellent agreement with the experimental reflectances, with deviations of less than 2.0%. The influence of the granulometric distribution of opacifier and pigment in achieving colour was evaluated, as well as the burn temperature. In spite of the thermal stability of the pigments, significant alteration in the colour of the glazes was observed due to the crystallization of the zircon from the frit used. The micronization of the opacifier permits a more effective spread of light, proving its optical properties. However the micronization of the praseodymium-zircon yellow pigment did not significantly influence the reflectance of the tested glazes. The use of the spectrophotometry, together with the Kubelka-Munk model could speed up the formulations and adjustments of colours of ceramic glazes and, when used adequately could help achieve the desired colour, permitting significant economy.

1 INTRODUÇÃO

No Brasil, a indústria cerâmica de revestimento é um dos segmentos mais importantes e apresenta crescente melhora de desempenho tecnológico. Com mais de 120 unidades industriais que produzem azulejos, pisos e revestimentos de paredes externas, o Brasil é o maior produtor mundial após a China, Itália e Espanha. Ocupa ainda o segundo lugar após a China no consumo, com uma absorção do mercado interno de 421,0 milhões de m² em 2003. [Anfacer, 2004]

A capacidade produtiva do parque fabril e a qualidade dos produtos cerâmicos brasileiros competem com os melhores produtores mundiais (Itália e Espanha). No mercado externo, o Brasil está melhorando sua participação. A América do Norte, a Europa e a América Latina, com exceção dos países do Mercosul compram aproximadamente 80% das exportações brasileiras. Os países do Mercosul absorvem 5,3% das exportações e, no ano de 2002, a África do Sul ampliou consideravelmente as importações de cerâmicas do Brasil, alcançando o 3º posto entre os maiores compradores, como mostra a **Figura 1**. [Anfacer, 2004] O Estado de Santa Catarina destaca-se dentro deste cenário com aproximadamente 40% da produção e 70% do total das exportações brasileiras. [Bustamante, 2000]

Apesar da rápida modernização no que diz respeito a equipamentos, a competitividade do setor ainda é prejudicada pelo empirismo em algumas etapas do processo de fabricação nas indústrias brasileiras. Perdas consideráveis são detectadas no setor devido à falta de repetibilidade do processo com relação à cor (tonalidade). [Projeto PADCT, 1997]

Um dos grandes atrativos dos produtos cerâmicos, sem dúvida, é a ampla possibilidade de cores e efeitos decorativos que podem ser desenvolvidos e que não sofrem deterioração com o tempo. Isto faz com que o produto, além da característica funcional, tenha a função decorativa cada vez mais em destaque.

Dentro do conceito de decoração está a cor e a tonalidade. A dificuldade de manter a tonalidade dentro de intervalos de variação num longo período de tempo faz com que esta esteja sempre presente no dia a dia dos profissionais que atuam no setor de revestimentos cerâmicos.

O problema de variação de tonalidade é uma realidade inquestionável para o setor de revestimentos cerâmicos que atinge fabricantes no Brasil e no exterior.

A incompatibilidade de cor entre produtos referenciados como sendo de mesma aparência, é atualmente a maior reclamação no mercado de revestimentos cerâmicos nos Estados Unidos.

Desta forma, no contexto atual, o controle de cor está começando a se tornar muito importante a nível mundial na produção de revestimentos cerâmicos.[Earl, 2000]

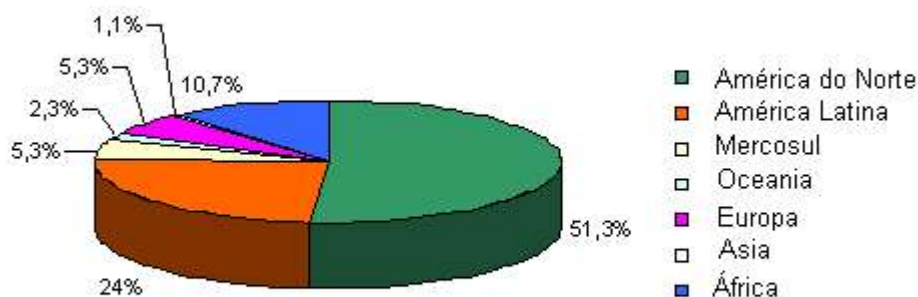


FIGURA 1 - Destino das exportações brasileiras de revestimentos cerâmicos em 2002. [Anfacer, 2004].

A variação de cor é um problema que não apresenta solução simples, pois são muitos os fatores que interferem nessa característica. Estes fatores podem ser divididos em cinco categorias principais [Moraes, 1999]:

- relacionado à elaboração de novos modelos de produtos;
- determinados por variações das matérias-primas e semi-acabados;
- relacionados à preparação do esmalte ou pasta serigráfica;
- relacionados à variáveis do processo produtivo;
- relacionados à decoração.

O fato é que esse problema gera perdas econômicas relevantes, pois causa aumento no custo de natureza logística e comercial e uma redução da margem de lucro, devido à venda com preço inferior [Moraes, 1999].

Por esses motivos, a maioria dos fabricantes europeus nos últimos anos tem desenvolvido pesquisas com objetivo de minimizar o problema de variação de tonalidade, seja em termos quantitativos, bem como de tipologias. [Earl, 2000]

Como é praticamente impossível eliminar completamente as variações de cor que se verificam durante o processo produtivo, em função dos múltiplos fatores que a determinam, é

possível, porém, adotar procedimentos e sistemas que controlem o processo e minimizem a incidência deste problema e das perdas econômicas relacionadas.

No caso de esmaltes cerâmicos a cor é introduzida geralmente pela dispersão de um ou mais pigmentos. A formulação, bem como os ajustes da cor dos esmaltes, ainda é predominantemente empírica nas indústrias brasileiras de revestimentos cerâmicos, dificultando seu controle e, conseqüentemente prejudicando sua reprodutibilidade.

A medida da cor, bem como a quantificação de diferenças de cor entre superfícies cerâmicas esmaltadas é possível através do uso de equipamentos como os colorímetros e espectrofotômetros. Esses equipamentos utilizam sistemas colorimétricos capazes de expressar numericamente a cor e minimizam os erros decorrentes da subjetividade da avaliação visual. O sistema de quantificação de diferenças de cor mais usado na indústria cerâmica é o sistema CIELAB devido à facilidade de uso e por ser um sistema excelente para o controle de qualidade [Eppler, 1990]. Usando esse sistema pode-se comparar a cor de uma amostra com um padrão através de um número e, então, aprová-la ou não. Este número é a raiz quadrada da soma das diferenças quadráticas dos parâmetros colorimétricos (L^* , a^* , b^*), chamado de diferença de cor ou ΔE [Eppler, 1996]. Nesse sistema L^* indica luminosidade e a^* e b^* são as coordenadas de cromaticidade que representam as cores vermelho, verde, amarelo e azul.

Bons resultados são obtidos com o sistema CIELAB quando se comparam duas cores, ou seja, quando se faz a avaliação da cor final obtida. No entanto, quando se deseja relacionar a quantidade de pigmento usado com a cor final obtida o sistema apresenta falhas. Isso porque há interação entre os parâmetros L e a , que não permite relacionar sistematicamente as medidas de cores (valores de L^* , a^* , b^*) com as concentrações dos pigmentos usados. [Eppler, 1996]

A **Tabela 1** mostra os dados de cor CIELAB para uma série de esmaltes em que a concentração de pigmento rosa de cromo-estanho variou de 0,5 a 5%. Nota-se que o valor do parâmetro a , que indica a intensidade de vermelho, permanece praticamente constante de 5% até 2%, caindo somente para concentrações abaixo de 2%. Portanto, não há nenhuma correspondência quantitativa dos valores de a com a concentração de pigmento no esmalte [Eppler, 1996].

TABELA 1 - Dados de cor em esmaltes com várias concentrações de pigmento rosa de cromo-estanho [Eppler, 1996].

Concentração do Pigmento			
no esmalte (%)	L*	a*	b*
0,5	72.18	11.23	14.63
1,0	61.92	19.49	12.87
2,0	47.16	27.47	11.64
3,0	37.03	29.52	11.64
4,0	31.94	29.36	9.33
5,0	28.37	26.31	7.24

O sistema $L^* a^* b^*$ é muito eficaz na avaliação de cores amarelas, no entanto, cores vermelhas apresentam dificuldade na caracterização. Isso acontece devido à passagem das informações espectrais para os sistemas psico-biofísicos. A geometria do sistema $L^* a^* b^*$ é cilíndrica, enquanto na percepção humana da cor a geometria é uma esfera distorcida. Esta diferença produz grandes distorções quando se tenta comparar cores luminosas e escuras. [Eppler, 1996]

Portanto, apesar de ser muito usado e ser um sistema eficaz para a avaliação da cor, o sistema CIELAB apresenta limitações. O fato dos valores de cor $L^* a^* b^*$ não serem relacionados de maneira sistemática com as concentrações dos pigmentos no esmalte dificulta a utilização desses parâmetros para ajustar a formulação de esmaltes, a fim de se obter a cor desejada.

O aspecto da superfície decorada é uma das mais importantes características dos revestimentos cerâmicos. A reprodutibilidade desse aspecto e, principalmente da cor, em todas as peças de um mesmo produto, ao longo do tempo é desejável. Mas, para obter tal reprodutibilidade é preciso estabelecer uma metodologia que permita avaliar essa característica.

Já é comum o modelamento de sistemas ópticos multicomponentes através de modelos físicos do tipo fenomenológicos baseados na interação luz-matéria. Esses modelos possibilitam avaliar a contribuição efetiva de cada componente na cor final do produto. Desta maneira pode-se obter um melhor controle da cor, bem como determinar mais facilmente as rotas possíveis para reproduzi-las. [Blonski, 1994]

Utilizando o modelo físico de Kubelka-Munk, por exemplo, é possível prever a cor final do esmalte em função das quantidades de pigmentos adicionados, através dos dados de absorção

da luz dos pigmentos individuais. Quando isso é possível, pode-se chegar facilmente à cor desejada já nos primeiros conjuntos de testes experimentais [Eppler, 1990].

O Modelo de Kubelka-Munk é baseado na teoria dos dois fluxos do astrofísico Schuster (1905) que estudava o espalhamento da luz pelas poeiras estelares.[Petter, 1994] Esse modelo já foi utilizado em outros países em vários trabalhos recentes na área de revestimentos cerâmicos: Eppler (1990, 1996, 1997), Blonski (1993, 1994), Bondioli (1998), Hellmold (1991), Johnston (1986) e outros. Com o espectro de reflectância (fornecido pelo espectrofotômetro) é possível calcular os parâmetros K e S do modelo de Kubelka-Munk (coeficientes de absorção e espalhamento da luz, respectivamente) e fazer a previsão e os ajustes da cor em função da concentração de pigmentos e opacificantes adicionados ao esmalte, agilizando, assim, o processo de formulação e ajuste de cor em esmaltes.

1.1 OBJETIVO

O objetivo central do presente trabalho é verificar a eficiência do emprego da espectrofotometria na caracterização e predição da cor de esmaltes cerâmicos, visando o aumento da eficiência do processo de formulação de esmaltes cerâmicos. É dada ênfase ao estudo da aplicabilidade do modelo físico (do tipo fenomenológico) de Kubelka-Munk, avaliando também a influência das variáveis granulometria dos componentes e temperatura de queima.

Para atingir o objetivo proposto acima, os seguintes objetivos específicos serão alvo de estudo:

- 1) Identificar os fatores que influenciam a percepção da cor, bem como as principais causas de variação dessa propriedade em esmaltes cerâmicos;
- 2) Avaliar as propriedades do esmalte, pigmentos e opacificantes e a partir de suas características verificar a aplicabilidade do modelo de Kubelka-Munk e se necessário propor alterações;
- 3) Analisar a influência da distribuição granulométrica dos pigmentos e opacificantes na obtenção da cor de esmaltes cerâmicos pigmentados;
- 4) Avaliar o efeito da temperatura de queima na estabilidade dos pigmentos e, por consequência na cor final dos vidrados;
- 5) Verificar a performance do modelo de Kubelka-Munk na predição da cor de esmaltes obtidos a partir da mistura de pigmentos.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

No capítulo 2 são apresentadas as definições inerentes à percepção e à medida da cor de objetos de maneira geral.

No capítulo 3 são abordados os fenômenos ópticos responsáveis pela percepção da cor de objetos relacionados com a interação da luz com os sólidos (na superfície e interno).

O capítulo 4 descreve sucintamente as teorias de quantificação da interação luz-matéria em meios transparentes e opacos. Maior ênfase é dada ao modelo de Kubelka-Munk e o estado atual da arte de sua aplicação também é apresentado.

No capítulo 5 são apresentados os aspectos relevantes sobre esmaltes, opacificantes e pigmentos cerâmicos.

O capítulo 6 descreve a metodologia adotada, bem como todas as etapas de processamento, desde a seleção e caracterização das matérias-primas, definição das formulações, obtenção dos corpos de prova até a medida da cor dos esmaltes obtidos.

No capítulo 7 são sugeridas algumas alterações no modo de obtenção dos dados necessários para a utilização do modelo de Kubelka-Munk, adaptando o modelo aos esmaltes estudados.

No capítulo 8 são apresentados e discutidos os resultados obtidos quanto à predição da cor dos esmaltes pelo modelo de Kubelka-Munk adaptado, bem como os resultados obtidos com a predição do mesmo modelo segundo procedimento proposto por Eppler (1990). Também é apresentado um comparativo entre os resultados obtidos com os dois procedimentos avaliados.

Finalmente, no capítulo 9, apresentam-se as conclusões a respeito da performance do modelo de Kubelka-Munk na predição da cor de esmaltes cerâmicos, da influência da distribuição granulométrica do opacificante e pigmento, bem como da temperatura de queima sobre a cor dos esmaltes. Neste capítulo também são sugeridos alguns temas para estudos posteriores que podem complementar este trabalho.

2 COR

A cor é uma sensação recebida pelos olhos, e que é interpretada pelo cérebro humano quando se observa um objeto que contém elementos colorantes.

A percepção da cor envolve aspectos físicos, fisiológicos e psicológicos. Portanto, é um fenômeno **psicobiofísico**.

As tentativas de explicar racionalmente o fenômeno “cor” datam da Grécia Antiga, em que filósofos como Aristóteles, Platão e outros tentavam explicar a sua origem. Mas foi a experiência de Newton, com um prisma, realizada em 1730, mostrando que a luz pode ser decomposta em sete feixes principais (púrpura, violeta, azul, verde, amarelo, laranja e vermelho), que deu origem ao estudo da colorimetria.

No final do século XIX, com a descoberta de Maxwell de que a luz era, em verdade, uma onda eletromagnética, esta pode, então, ser classificada pelos seus comprimentos de onda (λ), dando origem ao espectro eletromagnético que cobre uma faixa extremamente larga (**Figura 2**), desde ondas de rádio (com comprimentos de onda de quilômetros) a ondas de raios cósmicos (com comprimentos de onda menores que 10^{-13} m).

A região de luz que os olhos humanos podem ver é chamada de região de luz visível. Somente ondas com comprimentos de ondas específicos situados dentro dessa região estimulam a retina do olho humano. A luz refletida de um objeto e que reconhecemos como cor é uma mistura de luz nos vários comprimentos de onda dentro da região do visível (400 – 700 nm). A **Tabela 2** mostra as faixas dos comprimentos de onda para cada cor espectral.

TABELA 2 - Comprimentos de onda do espectro da luz visível.

$\lambda(\text{nm})$	Cor Espectral
400-430	Violeta
430-500	Azul
500-570	Verde
570-590	Amarelo
590-610	Laranja
610-700	Vermelho

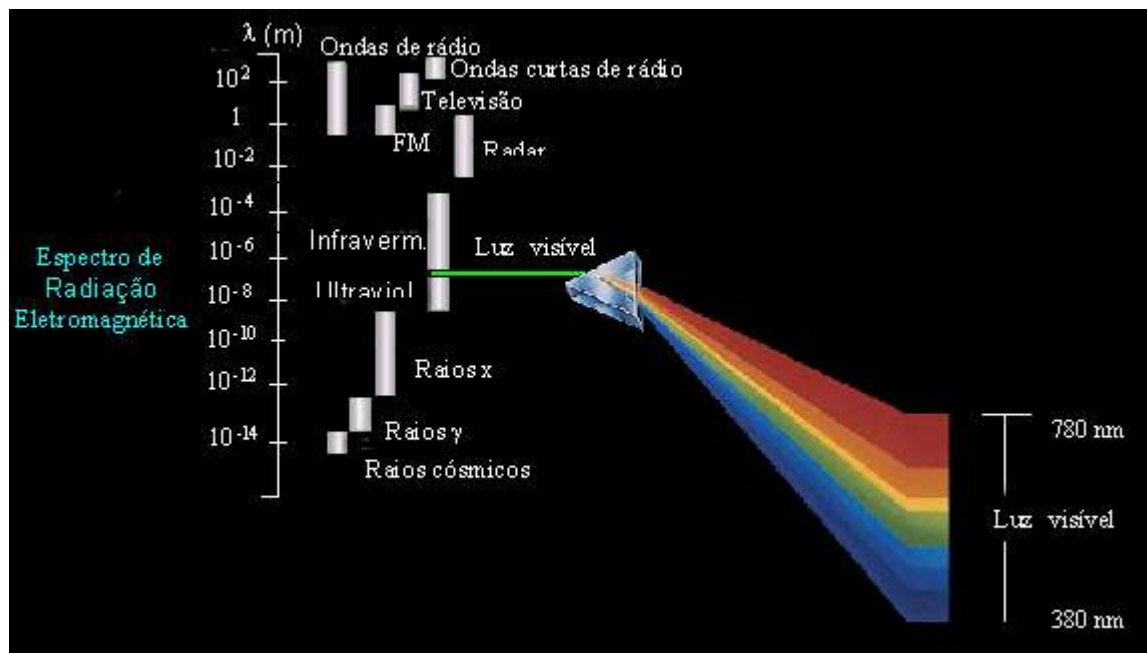


FIGURA 2 - Espectro de radiação eletromagnética [Precise Color Communication, 2000].

2.1 REFLECTÂNCIA ESPECTRAL DAS CORES

As cores de objetos são geralmente compostas de ondas com vários comprimentos de onda da luz visível em proporções apropriadas. A **Figura 3** apresenta o espectro, ou gráfico de reflectância espectral de diferentes cores. Este gráfico mostra o percentual de luz refletida (reflectância) em cada comprimento de onda ou em cada faixa de comprimento de onda na região do visível. Para um objeto vermelho, por exemplo, o percentual significativo de reflectância, encontra-se na faixa de 600-700 nm.

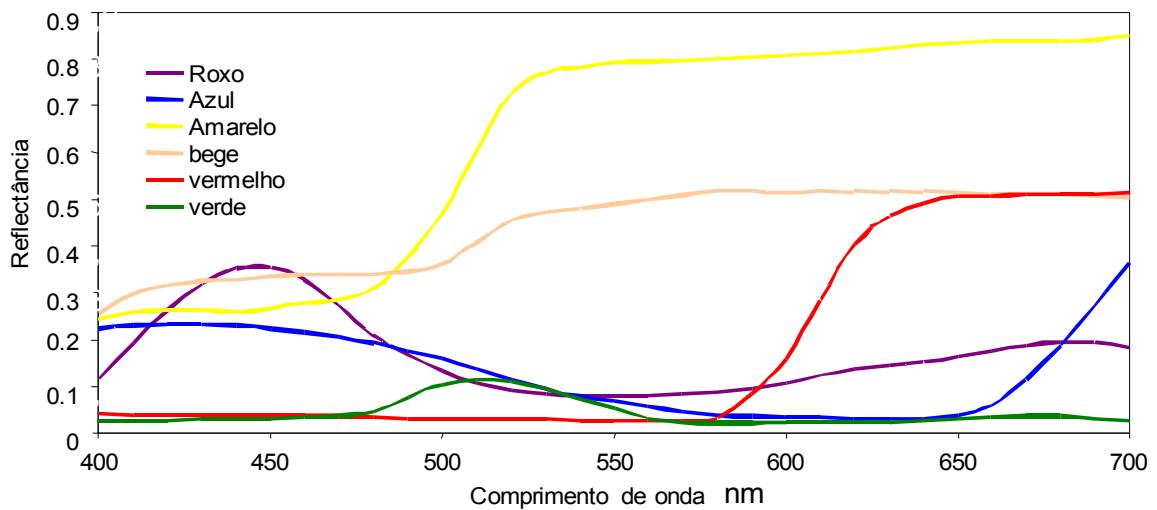


FIGURA 3 - Gráfico de reflectância espectral de diferentes cores [Petter,2000].

2.2 PARÂMETROS COLORIMÉTRICOS

Para caracterizar uma cor são necessários três parâmetros: tonalidade, luminosidade e saturação.

Tonalidade: é ligada ao comprimento de onda dominante correspondente à cor na região do centro de gravidade do espectro. É ela que define se a cor em estudo é o violeta, verde, etc.

Intensidade Luminosa: descreve a luminosidade da cor, ou seja, se é mais clara ou mais escura. A claridade da cor está associada à sensação produzida por uma superfície dessa cor quando iluminada por uma luz branca de intensidade constante. Uma cor clara apresenta uma sensação intensa, portanto, a luminosidade é alta. Já uma cor escura apresenta uma sensação fraca e, portanto, baixa luminosidade.

Saturação: é o atributo que mede a saturação ou pureza da cor. Quanto mais “viva” for a cor, maior a sua saturação. Ao contrário, quanto mais “esmaecida” (tendendo ao branco, como rosa e verde claro, etc), menor é a saturação da cor. [Petter, 2000]

2.3 FISIOLOGIA DA COR – COMO TRABALHAM OS OLHOS

As ondas de luz penetram nos olhos através da córnea que então dirige a luz até a retina situada no fundo do olho (**Figura (a)**) onde são encontrados dois tipos de células fotossensíveis:

os bastonetes e os cones, como mostra a **Figura 4(b)**. Essas células transformam a imagem óptica recebida na forma de energia radiante em energia química que estimula milhões de terminais nervosos.

Os nervos ópticos combinam e transmitem os impulsos selecionados para o cérebro que os interpreta criando, então, a percepção visual.

Os bastonetes que se concentram na região periférica da retina (**Figura 4(b)**) são responsáveis pela visão noturna. Já os cones, que se localizam na área central, são responsáveis pela visão diurna, pois não funcionam para níveis de baixa luminosidade.

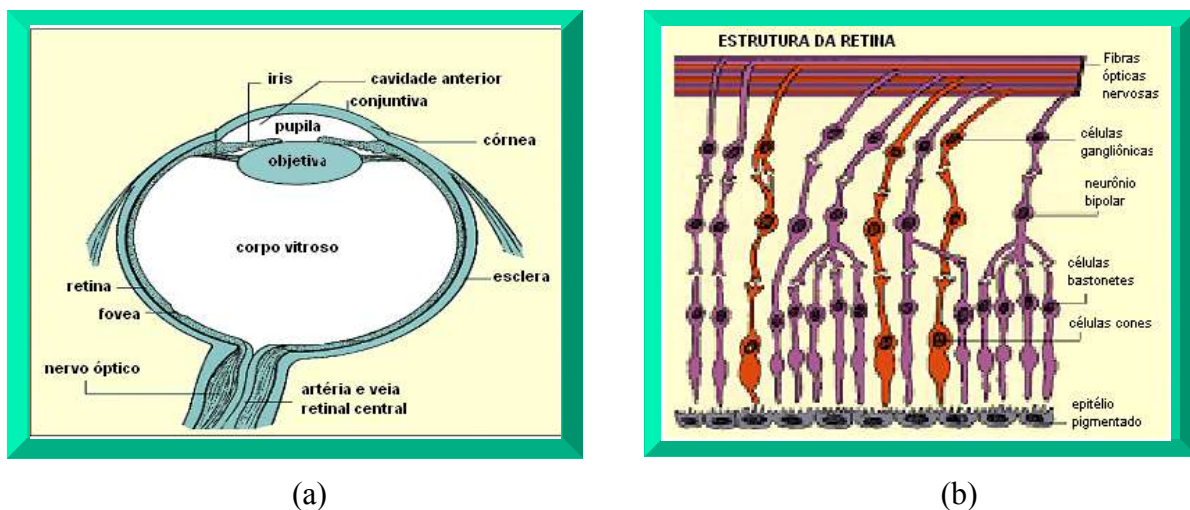


FIGURA 4 - Seção horizontal do olho humano (a); Estrutura da retina (b) [Adaptado de Petter, 2000].

São os cones as células foto receptoras da luz no olho humano que permitem identificar as cores e, os bastonetes não conseguem distinguir cores, apenas tons de cinza.

Segundo Young-Helmholtz existem três tipos de cones: cada tipo com sensibilidade mais acentuada nas regiões do vermelho, verde e azul. Esses cones sintetizam pigmentos das três cores citadas. Cada cone é sensível a todos comprimentos de onda, mas ocorre a predominância de um dado comprimento de onda. Os comprimentos de onda são:

- cones sensíveis ao azul (445 nm) : sintetizam o pigmento cianolase;
- cones sensíveis ao verde (540 nm): sintetizam o pigmento clorolase;
- cones sensíveis ao vermelho (580 nm): sintetizam o pigmento critolase.

Quando a luz refletida de um objeto colorido atinge o olho ela sensibiliza cones sensíveis ao vermelho com uma intensidade R , cones sensíveis ao verde com intensidade G e cones

sensíveis ao azul com intensidade B, sendo encaminhada para o cérebro uma mensagem (R, G, B). [Farkas, 1999]

As diferentes cores são observadas quando a luz refletida pelo objeto sensibiliza cada um dos três tipos de cones de modo diferente. Assim, tem-se, por exemplo:

$R=G=B$ Branco;

$R=G$ e $B=0$ amarelo (cor secundária, obtida do vermelho + verde);

$G=B$ e $R=0$ ciano (azul esverdeado, verde + azul);

$R=B$ e $G=0$ magenta (vermelho + azul).

2.4 ELEMENTOS DA COR

A percepção das cores envolve a participação de três elementos fundamentais, estes são mostrados na **Figura 5**:

- a fonte de luz (iluminante);
- o objeto cuja cor está sendo avaliada;
- o observador.

Fontes de luz diferentes fazem com que a cor de um objeto seja diferente. Isto porque o percentual de luz refletida por um objeto é função da distribuição espectral do iluminante.

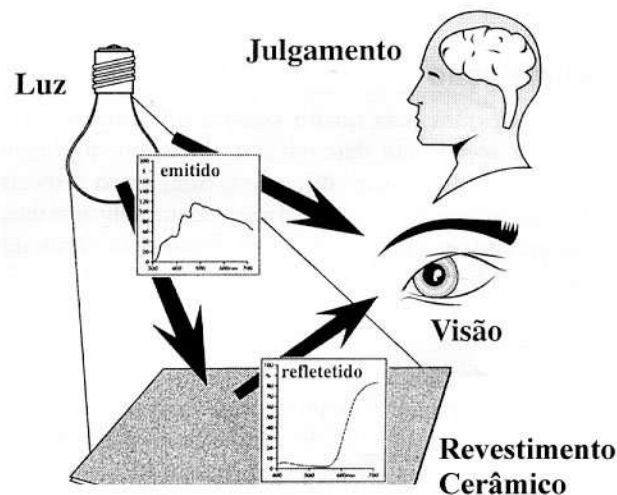


FIGURA 5 - Representação esquemática da percepção da cor por um observador [Melchiades, 1999].

Uma organização internacional interessada em luz e cor, a Comissão Internacional de Illuminaco (CIE) definiu as características espectrais de vários iluminantes. A **Figura 6** mostra a distribuo espectral de alguns deles. Os mais usados são:

Iluminante Padrão D₆₅: corresponde  luz média do dia (incluindo a região de comprimento de onda ultravioleta); deve ser usado para medir a cor de objetos que são iluminados pela luz do dia, incluindo a radiao ultravioleta.

Iluminante Padrão C: corresponde  luz do dia (não incluindo a região do ultravioleta); deve ser usado para medir a cor de objetos que são iluminados pela luz do dia na faixa de comprimento de onda do visível, não incluindo radiao ultravioleta.

Iluminante Padrão A: luz incandescente; deve ser usado para medir a cor de objetos que são iluminados por lâmpadas incandescentes.

Há ainda os iluminantes fluorescentes que podem ser:

F2- corresponde  luz branca fria;

F7- corresponde  luz do dia;

F11- corresponde a três bandas estreitas da luz branca fria.

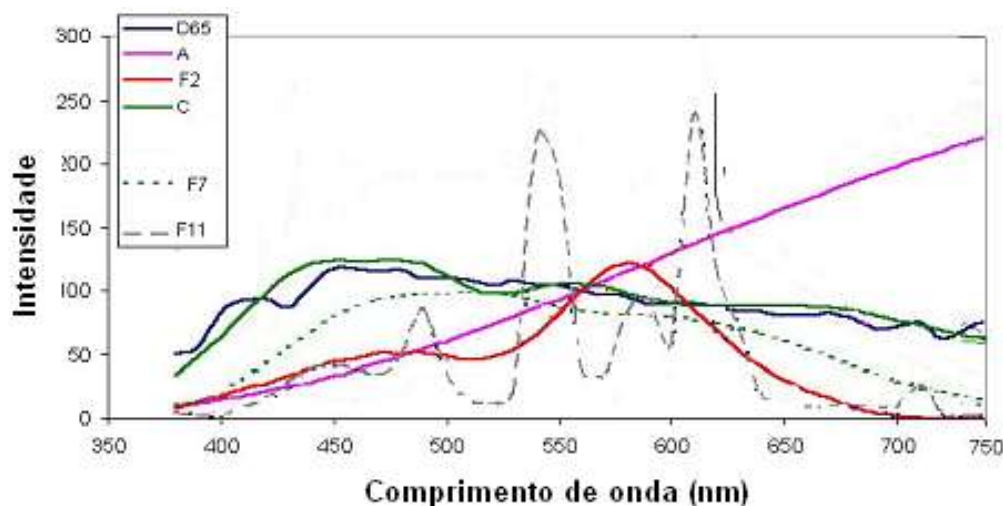


FIGURA 6 - Distribuo espectral dos Iluminantes Padrão CIE [Petter, 2000].

2.5 ESPECTROFOTOMETRIA

A espectrofotometria é a ferramenta analítica para a colorimetria. Cada um dos três fatores que contribuem para o estímulo visual da cor (iluminante, objeto e resposta do observador) é definido em termos de uma curva de distribuição espectral. O conhecimento das distribuições espectrais faz com que a colorimetria possa ser usada como ferramenta analítica na determinação de cores.[Patton, 1973]

Cada pigmento ou corante exibe uma curva espectrofotométrica característica quando é incorporado dentro de um meio. É importante ressaltar que é essa curva espectral do pigmento num sistema que fornece informações relevantes, pois é ela que mostra a contribuição do pigmento na cor do material. A curva espectral do pigmento puro não é de grande interesse, a menos que este seja usado em forma de pó.[Patton, 1973]

Em uma identificação qualitativa, a forma das curvas de reflectâncias pode ser importante para identificar os componentes de uma mistura. Embora muitas vezes a reflectância espectral não assuma a exata identidade do pigmento, pois a mesma curva espectral pode algumas vezes ser obtida usando uma seleção de pigmentos diferentes. [Patton, 1973]

A espectrofotometria (análise das curvas espectrais) pode ser usada para outras aplicações como:

- Avaliação de mudanças devido a intempéries;
- Avaliação dos efeitos de mudanças da superfície na percepção da cor;
- Análise de anomalias no comportamento de pigmentos.

2.6 EXPRESSÃO NUMÉRICA DA COR

Para que a comunicação da cor de um objeto fosse mais fácil, a CIE desenvolveu métodos para expressar as curvas espectrais (cor) numericamente. Os dois métodos mais conhecidos são o espaço de cor Yxy, criado em 1931, e o espaço de cor $L^* a^* b^*$ criado em 1976.

Espaço de cor é o método quantitativo usado para expressar a cor de um objeto através de números.

2.6.1 Espaço de cor Yxy

Os valores tristímulos e o espaço de cor Yxy associado formam a base do espaço de cor CIE. O conceito para os valores tristímulos XYZ é baseado na teoria dos três componentes da visão a cores, que supõe que os olhos humanos possuem receptores para três cores primárias

aditivas (magenta, amarelo e azul ciano) e que todas as outras cores são vistas como misturas dessas três cores.

A CIE em 1931, definiu o Observador Padrão (com sensibilidade espectral do olho humano) com as funções de cor $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$, mostrado na **Figura 7**. Os valores tristímulos XYZ são calculados usando essas funções do observador padrão como segue:

$$X = k \cdot \int_{360}^{750} R_{\lambda} \cdot S_{\lambda} \cdot \bar{x}_{\lambda} \cdot d\lambda \quad (\text{Eq. 1})$$

$$Y = k \cdot \int_{360}^{750} R_{\lambda} \cdot S_{\lambda} \cdot \bar{y}_{\lambda} \cdot d\lambda \quad (\text{Eq. 2})$$

$$Z = k \cdot \int_{360}^{750} R_{\lambda} \cdot S_{\lambda} \cdot \bar{z}_{\lambda} \cdot d\lambda \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\text{onde } k = \frac{100}{\int_{360}^{750} S_{\lambda} \cdot \bar{y}_{\lambda} \cdot d\lambda} \quad (\text{Eq. 4})$$

onde S_{λ} é a distribuição espectral do iluminante e R_{λ} é a reflectância do objeto medido.

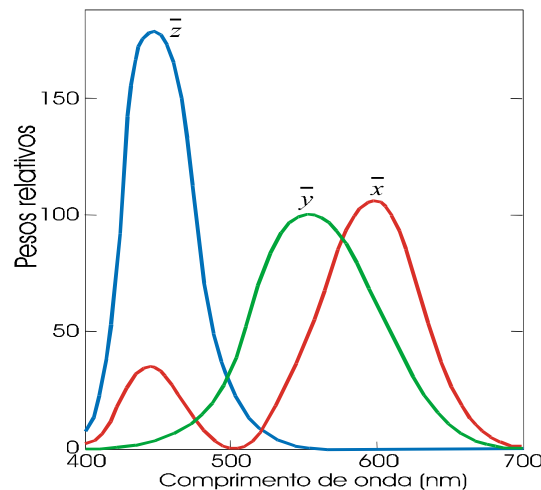


FIGURA 7 - Observador Padrão: funções de cor correspondentes à sensibilidade espectral do olho humano [Minolta, 2000].

Os valores tristímulos XYZ são úteis para definir uma cor, mas os resultados não são facilmente visualizados. Por isso, a CIE também definiu um espaço de cor, em 1931, para representar a cor em duas dimensões independentes da luminosidade, ou seja, num plano de mesma intensidade luminosa. Esse espaço de cor utiliza as **coordenadas reduzidas**:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}$$

(Eq. 5)

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

(Eq. 6)

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

(Eq. 7)

$$x + y + z = 1$$

(Eq. 8)

O valor de Y é a luminosidade (que é idêntico ao valor tristímulos Y) e x e y são as coordenadas cromáticas calculadas dos valores de XYZ. O diagrama de cromaticidade para o espaço de cor x e y da CIE é mostrado na **Figura 8**.

Nesse diagrama, cores acromáticas estão em direção ao centro do diagrama, onde o centro apresenta saturação zero (X=Y=Z), e a cromaticidade aumenta em direção às extremidades, onde as cores apresentam saturação igual a um.

O principal interesse de um sistema colorimétrico é o de quantificar diferenças de cor. Para o espaço tridimensional Y_{xy} a distância entre dois pontos (diferença de cor) é dada pela **Equação 9**:

$$\Delta E = ((\Delta x^2) + (\Delta y^2) + (\Delta Y^2))^{1/2} \quad (\text{Eq. 9})$$

Para que a diferença de cor medida (ΔE) seja proporcional à diferença de cor percebida pelo olho humano é necessário que o sistema x, y, Y seja homogêneo. [Petter, 2000]

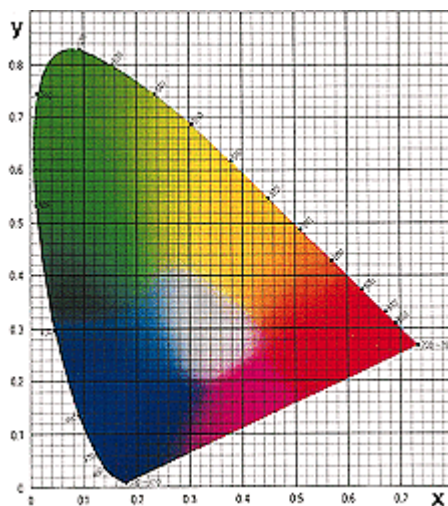


FIGURA 8 - Diagrama de Cromaticidade xy [Linocolor, 2000].

Mac Adam (1942) efetuou uma série de observações, em que para as cores mais diversas são plotados os valores mínimos de x , y (com Y constante), com os quais é possível diferenciar visualmente duas cores. Através disso, constatou que no espaço de cor Yxy o tamanho e a orientação das elipses (ΔE) de cores vizinhas dependem de sua posição no diagrama, como apresentado na **Figura 9**. Portanto, no sistema Yxy , as diferenças de cor não são uniformes e o sistema é dito ser não uniforme. [Petter, 2000]

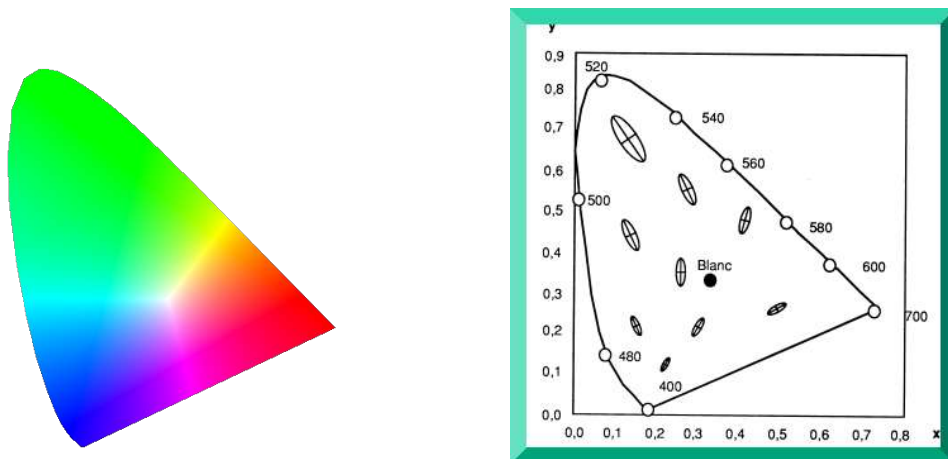


FIGURA 9 - Elipses que indicam a diferença de cor ΔE no sistema Yxy [Mac Adam apud Petter, 2000].

2.6.2 Espaço de Cor Uniforme - Espaço de cor $L^*a^*b^*$

O espaço de cor $L^*a^*b^*$ (também referido como CIELAB) é atualmente um dos espaços de cor mais populares para medidas de cor de objetos, e é largamente usado em todos campos visuais. Ele é um dos espaços de cor uniforme definido pela CIE em 1976, com intenção de reduzir um dos principais problemas do espaço de cor original Yxy : que distâncias iguais no diagrama de cromaticidade x,y não correspondem a diferenças de cor iguais percebidas. No espaço de cor $L^*a^*b^*$ (**Figura 10**), L^* indica luminosidade e a^* e b^* são as coordenadas de cromaticidade. Nesse diagrama a^* e b^* indicam direções da cor: $+a^*$ é a direção do vermelho, $-a^*$ é a direção do verde, $+b^*$ é a direção do amarelo, e $-b^*$ é a direção azul. O centro é acromático; quando os valores de a^* e b^* aumentam e a posição se move para fora do centro, a saturação da cor aumenta.

No sistema $L^*a^*b^*$, os valores de L , a e b são obtidos a partir dos valores tristímulos, através das **Equações 10,11 e 12**:

$$L^* = 116 (Y/Y_n)^{1/3} - 16 \quad (\text{Eq. 10})$$

$$a^* = 500 [(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}]$$

(Eq.11)

$$b^* = 200 [(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}] \quad (\text{Eq. 12})$$

Os valores X_n , Y_n e Z_n correspondem ao branco nominal.

A diferença entre duas cores (ΔE) nesse sistema é calculada pela **Equação 13**:

$$\Delta E = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2} \quad (\text{Eq.13})$$

Outros espaços de cor como o sistema L^* , C^* , h^* (espaço de cor L^* a^* b^* em coordenadas cilíndricas) e o espaço Hunter Lab também são usados atualmente no controle de cor. Além disso, é comum o uso das normas CIE 1994 e CMC, criadas para facilitar a aplicação em alguns setores industriais.

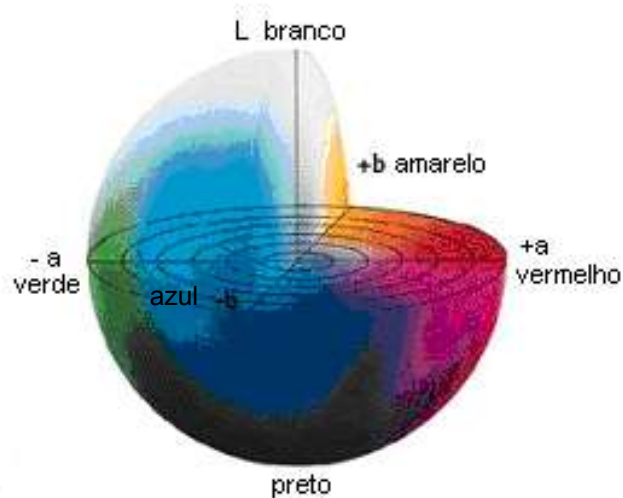


FIGURA 10 -Espaço de cor L^* a^* b^* . [Linocolor, 2000]

2.7 EQUIPAMENTOS DE MEDIDA DE COR

Como o olho humano não é capaz de quantificar cores precisamente houve a necessidade de desenvolver equipamentos que reproduzissem a função do olho humano com certa

confiabilidade. Os espectrofotômetros e colorímetros são equipamentos que podem expressar a cor graficamente e numericamente segundo normas internacionais de medida.

2.7.1 Colorímetros

São equipamentos que medem a cor de objetos, seguindo o princípio de funcionamento do olho humano. Portanto, o método usado pelos colorímetros é o método dos tristímulos, ou seja, mede a luz refletida de um objeto usando três filtros sensores que têm a mesma sensibilidade $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$ e $\bar{z}(\lambda)$ do olho humano. Os colorímetros calculam os valores tristímulos X,Y,Z por integração e fornecem os valores numéricos da cor (L^* , a^* , b^*).[Minolta, 2000]

Os colorímetros são equipamentos pequenos e portáteis, usados principalmente no controle de qualidade para medir diferenças de cor nas áreas de produção e de inspeção. Eles apresentam, porém, limitações com relação ao brilho. A **Figura 11** mostra o esquema de funcionamento de um colorímetro.

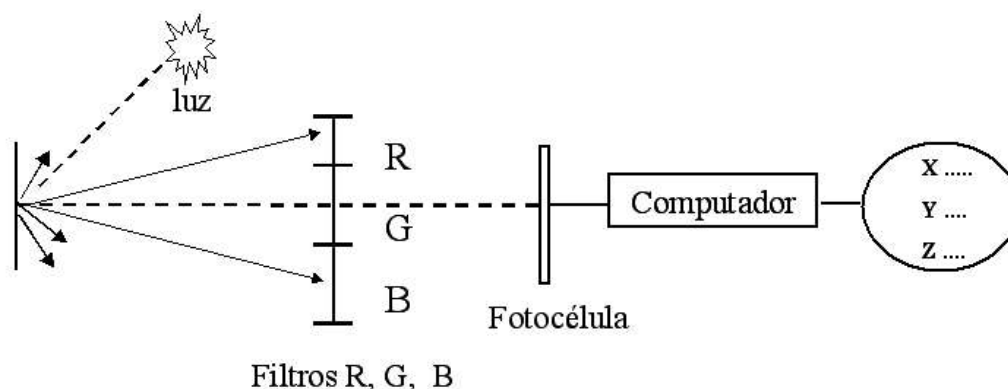


FIGURA 11 -Esquema do funcionamento de um colorímetro.[Adaptado de I.Cer.S, 2000]

2.7.2 Espectrofotômetros

Os espectrofotômetros são equipamentos que medem a cor através das características do espectro de luz refletido pelo objeto e, então, calculam os valores tristímulos baseados nas equações do observador padrão da CIE. Além dos dados numéricos em vários espaços de cor (Y_{xy} , $L^*a^*b^*$, $L^*c^*h^*$), os espectrofotômetros fornecem a curva de reflectância espectral da cor do objeto.

Esse equipamento utiliza múltiplos sensores para medir a reflectância espectral do objeto em cada comprimento de onda ou em cada faixa de comprimento de onda. O microcomputador do instrumento calcula, então, os valores X,Y,Z dos dados de reflectância espectral por integração. Esses dados podem ser convertidos a outros espaços de cor, bem como ser usados para várias funções do instrumento.

Os espectrofotômetros têm alta precisão e habilidade para medir cores absolutas. São usados principalmente em áreas de pesquisa. [Minolta, 2000]

Como mencionado anteriormente, a cor de um objeto depende da fonte de luz sob a qual ele é observado. Um problema comum de acontecer é a possibilidade de dois objetos serem da mesma cor sob a luz do dia, mas de cores diferentes sob a iluminação dentro de uma sala, por exemplo. Tal fenômeno, em que duas cores são similares sob uma fonte de luz, mas diferentes sob outra, é chamado *metamerismo*.

Para objetos metaméricos, as características de reflectância espectral dos dois objetos são diferentes, mas os valores tristímulos resultantes são os mesmos sob uma fonte de luz e diferentes sob outra.

Para avaliar metamerismo é necessário medir as amostras sob dois ou mais iluminantes com poder de distribuição espectral muito diferentes, assim como o Iluminante Padrão D₆₅ e o Iluminante Padrão A, por exemplo. Apesar de colorímetros e espectrofotômetros usarem uma fonte simples de luz, estes podem calcular medidas baseadas em dados de outros iluminantes armazenados na memória e fornecer medidas com outros iluminantes.[Minolta, 2000]

Colorímetros tristímulos podem geralmente fazer medidas somente com os Iluminantes Padrão D₆₅ e C, mas ambos representam a luz do dia e têm poder de distribuição espectral similar; por causa disso, colorímetros tristímulos não detectam metamerismo. O espectrofotômetro, por outro lado, é equipado com distribuições espectrais de vários iluminantes e, então, podem detectar o problema de metamerismo. Além disso, com a capacidade de exibir os gráficos de reflectância espectral, com os espectrofotômetros pode-se observar exatamente como e quanto os dados de reflectância espectral das duas cores são diferentes. [Minolta, 2000]

O esquema de funcionamento de um espectrofotômetro é mostrado na **Figura 12**.

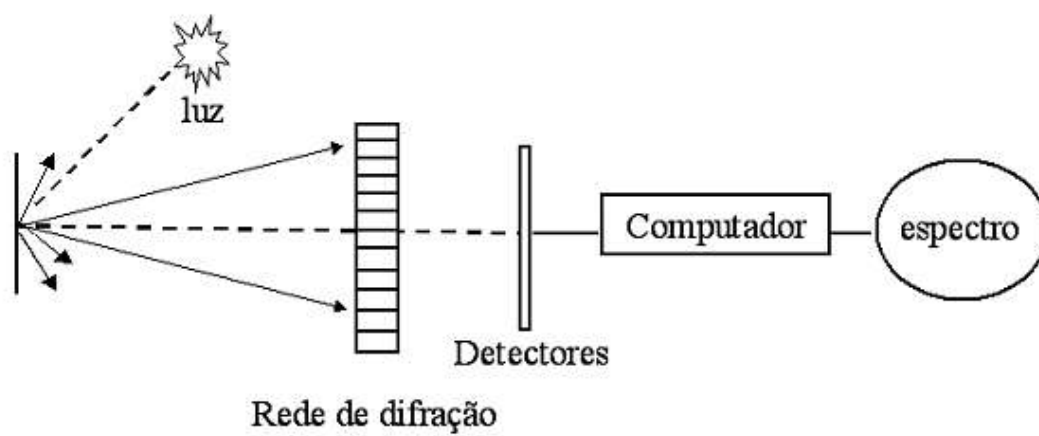


FIGURA 12 -Esquema de funcionamento de um espectrofotômetro.[Petter, 2000]

3 INTERAÇÃO DA LUZ COM OS SÓLIDOS

Quando a luz interage com um sólido podem ocorrer os seguintes fenômenos físicos: Refração, Reflexão, Difusão, Difração e Absorção.

Para facilitar a descrição desses fenômenos ópticos que envolvem interações entre radiação eletromagnética e matéria, a luz é tratada em termos de fótons. A energia de um fóton é quantizada e relacionada ao comprimento de onda, segundo a **Equação 14**:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Eq.14})$$

onde: ν é a frequência, em Hz;

h é a constante de Planck, $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s;

c é a velocidade da luz, $c = 3 \cdot 10^8$ m/s.

3.1 ABSORÇÃO DA LUZ PELA MATÉRIA

A absorção da luz pela matéria é o fenômeno responsável pela percepção das cores nos materiais, ou seja, quando um objeto absorve luz na faixa de comprimento de onda do visível este apresentará uma determinada cor.

A nível atômico, a absorção de luz ocorre devido às transições eletrônicas que podem ser calculadas pela teoria quântica. Esta permite associar a cor de um fóton absorvido com uma transição eletrônica de um íon metálico (Cr^{3+} é verde, Cr^{6+} é marrom), essa é a base da espectrometria de absorção atômica. [Petter, 1994]

A nível molecular, o comportamento dos átomos é modificado pelo meio ao seu redor. Diferentes teorias existem para explicar esse fenômeno, entre elas, a teoria de campos ligantes, que considera que os ânions vizinhos exercem sobre o cátion central do agrupamento iônico, um campo elétrico com as características geométricas (grau de simetria) e elétricas (intensidade de campo) que modificam as transições eletrônicas possíveis do átomo central. Isto explica, por exemplo, as diferenças de cor entre um átomo de cromo em posição octaédrica e outro na posição tetraédrica no meio de uma estrutura cristalina. [Merlin, 1990]

Da mesma maneira que um elétron excitado emite um fóton ao passar para um estado de menor energia (emissão de luz), um elétron no estado fundamental pode absorver um fóton e passar para um estado de maior energia. Nestes casos, a diferença de energia entre os dois níveis corresponde à energia do fóton emitido ou absorvido.

Uma substância irá absorver luz na região do visível somente se houver transições eletrônicas com diferença de energia igual à energia de um fóton de luz visível, que está na faixa de 1,8 a 3,1 eV. [Callister, 1994]

Em materiais condutores (metais) todas as frequências da luz visível são absorvidas. Isso ocorre porque estes apresentam bandas de energia (de valência e de condução) muito próximas (sobrepostas), que permitem transições dos elétrons a níveis eletrônicos incompletos, como mostra a **Figura 13**. Portanto, os metais deveriam ser pretos a todas radiações eletromagnéticas de baixas frequências (ondas de rádio, infravermelho, visível e cerca da metade da radiação ultravioleta). Mas isso não acontece porque os níveis energéticos vizinhos formam uma banda continua e os elétrons equivalentes ocupam a banda de valência, enquanto os excitados passam à banda de condução. Devido à extrema mobilidade dos elétrons na passagem entre o estado excitado e o fundamental e às rápidas e eficientes reemissões dos fótons, a superfície de um metal aparece, então, mais refletora que absorvente e, isso determina o característico aspecto brilhante. A diferença de cor entre os metais como o ouro e a prata, por exemplo, é devido a diferentes densidades dos estados excitados que proporcionam absorção e reemissão de alguns comprimentos de onda com maior eficiência. Os metais são transparentes a altas frequências de radiação (raios-X e raios γ). [I.Cer.S, 2003]

Materiais semicondutores podem ser opacos ou coloridos. Os semicondutores que apresentam uma abertura de banda (ΔE da **Figura 13**) menor do que 1,8 eV são opacos, enquanto os que têm abertura de banda entre 1,8 e 3,1 eV são coloridos e somente uma porção do espectro visível é absorvida.

Materiais isolantes em que a abertura de banda (ΔE) é larga não absorvem a luz no visível e, portanto, esses materiais, se de alta pureza, são transparentes. No entanto, a presença de impurezas pode provocar uma sobreposição de bandas e torná-los coloridos.

Todos materiais não metálicos tornam-se opacos a alguns comprimentos de onda, dependendo da abertura de banda (ΔE). Por exemplo, o diamante tem uma abertura de banda de 5,6 eV, à luz visível é transparente, mas à radiação de comprimento de onda menor do que cerca de 0,22 μm é opaco.[Callister, 1994]

Em geral, os comprimentos de onda que não são absorvidos pelo material são refletidos. O olho humano percebe a cor como uma combinação dos comprimentos de onda refletidos. A cor de um material é a cor complementar da cor espectral absorvida. A **Tabela 3** lista os vários

comprimentos de onda das várias cores espectrais e suas cores complementares correspondentes. [Richerson, 1992]

O CdS, por exemplo, tem uma abertura de banda de 2,25 eV. Os comprimentos de onda azul e violeta da luz têm energia suficiente para promover a passagem de um elétron para dentro da banda de condução. Esses comprimentos de onda são absorvidos. Os comprimentos de onda maiores não têm energia adequada para causar transições eletrônicas e são transmitidos através do CdS. Então, violeta e azul são absorvidos e, vemos a cor complementar amarelo. Ao contrário, Si tem uma abertura de banda de somente 1,1 eV e requer menor energia para transição eletrônica, assim todos comprimentos de onda da luz visível são absorvidos e o Si metálico é opaco. [Norton, 1988]

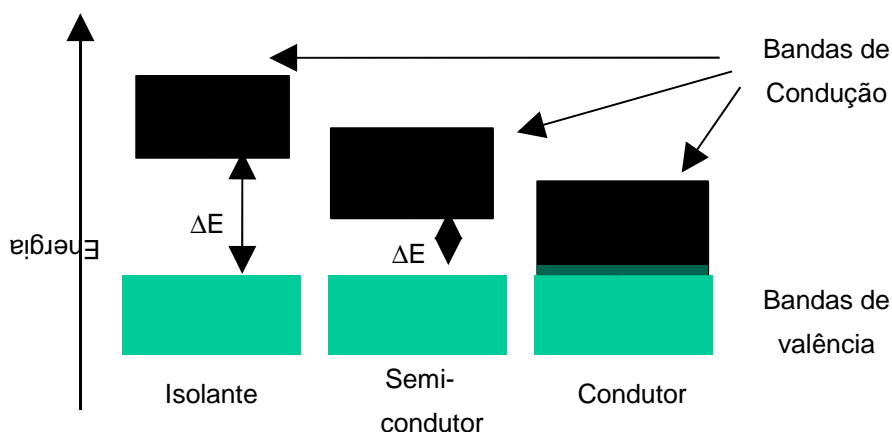


FIGURA 13 -Teoria das bandas de energia (ΔE = abertura de banda em eV) [Vaughan, 1990].

TABELA 3 - Cores espectrais, seus comprimentos de onda e cores complementares. [Richerson, 1992]

λ (nm)	Cor Espectral	Cor Complementar
410	Violeta	Amarelo-limão

430	Índigo	Amarelo
480	Azul	Laranja
500	Azul-verde	Vermelho
530	Verde	Púrpura
560	Amarelo-limão	Violeta
580	Amarelo	Índigo
610	Laranja	Azul
680	Vermelho	Azul-verde

3.2 REFRAÇÃO DA LUZ

A propagação da luz dentro dos sólidos cristalinos se caracteriza pelos índices de refração e absorção.

A luz que se propaga no interior de materiais transparentes, tem um decréscimo na sua velocidade e como resultado, uma mudança na sua direção (**Figura 14**). Esse fenômeno é chamado refração. O índice de refração (η) de um material é definido como a razão da velocidade da luz no vácuo (c) e no meio (v), segundo a **Equação 15**:

$$\eta = \frac{c}{v} \quad (\text{Eq.15})$$

Geometricamente, um raio que passa de um meio de índice de refração η_0 à um meio de índice η_1 será desviado segundo a **Equação 16**:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{\eta_0}{\eta_1} \quad (\text{Eq. 16})$$

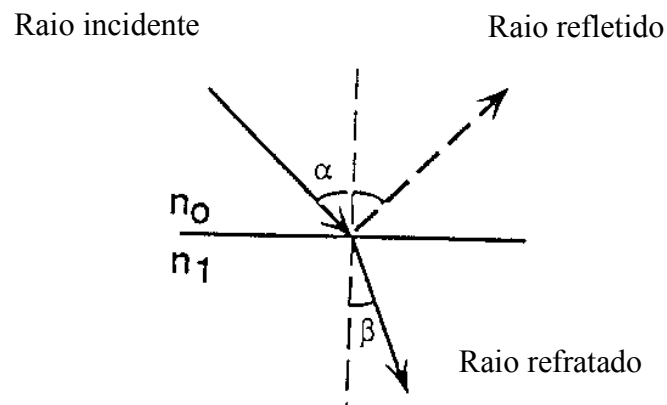


FIGURA 14 - Raio de luz refletido e refratado.

Dentro de um cristal absorbante, sob a incidência normal de luz linearmente polarizada, a quantidade de luz refletida (R), pode ser calculada pela **Equação de Fresnel (17)**:

$$R = \frac{(\eta_1 - \eta_0)^2 + \chi^2}{(\eta_1 + \eta_0)^2 + \chi^2}$$

Eq (17)

onde χ é o índice de absorção.

O índice de refração nos materiais é uma função do comprimento de onda da radiação incidente. Ele é isotrópico para cristais cúbicos e vidros, mas varia nas direções cristalográficas diferentes para cristais não cúbicos [Richerson, 1992].

O índice de refração é uma propriedade importante na determinação da quantidade de luz espalhada nos materiais.

3.3 REFLEXÃO: INTERAÇÃO DA LUZ COM A SUPERFÍCIE DA MATÉRIA

A superfície de uma amostra atingida por um raio luminoso pode ter dois tipos de reflexão que podem ocorrer ao mesmo tempo: a reflexão especular e a reflexão difusa.

A **reflexão especular** pode ser definida como a fração da luz que é refletida no mesmo ângulo de incidência, devido sua intensa interação com o sólido. Ela é calculada a partir da relação clássica:

$$R_{esp} = \frac{1}{2} \left[\frac{\sin^2(\alpha - \beta)}{\sin^2(\alpha + \beta)} + \frac{\tan^2(\alpha - \beta)}{\tan^2(\alpha + \beta)} \right] \quad \text{Eq. (18)}$$

onde α e β são os ângulos de incidência e refração do raio luminoso como mostrado na **Figura 13**.

A quantidade de reflexão especular é também dependente da topografia da superfície. [Petter, 1994]

O brilho dos materiais é a reflexão especular. Por isso, certos procedimentos de medida de cor necessariamente eliminam a componente especular.

A reflexão difusa é dependente também da qualidade da superfície (rugosidade) e dos índices de refração e absorção. A **Figura 15** ilustra as componentes de reflexão especular (setas mais grossas) e difusa dos raios de luz que interagem com superfícies de rugosidade crescentes.

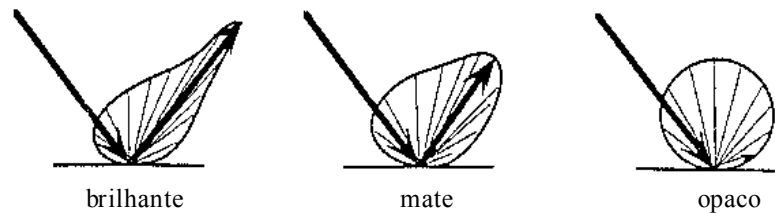


FIGURA 15 - Comportamento dos raios refletidos por superfícies de rugosidades crescentes. [Petter, 1994]

3.4 DIFUSÃO OU ESPALHAMENTO DA LUZ

A propagação de um raio luminoso no interior de um pó ou sólido não é retilínea. Além de poder ser absorvido, o raio de luz será alvo de fenômenos de **reflexão** (mudança brutal na direção de propagação), **refração** (mudança na trajetória ao atravessar meios de índices de refração diferentes), **difração** (mudança na direção, quando um raio de luz atravessa uma abertura ou atinge um objeto de tamanho comparável ao seu comprimento de onda) e **difusão ou espalhamento** (propagação da luz em várias direções, não se propagando mais na direção do raio incidente). [Petter, 1994]

A difusão ou espalhamento de luz por partículas acontece pela combinação dos fenômenos de reflexão, refração e difração, como mostra a **Figura 16**.

A difusão aumenta com o aumento da diferença entre os índices de refração das partículas do meio e quando o tamanho das partículas se aproxima do comprimento de onda da luz. [Petter, 1994]

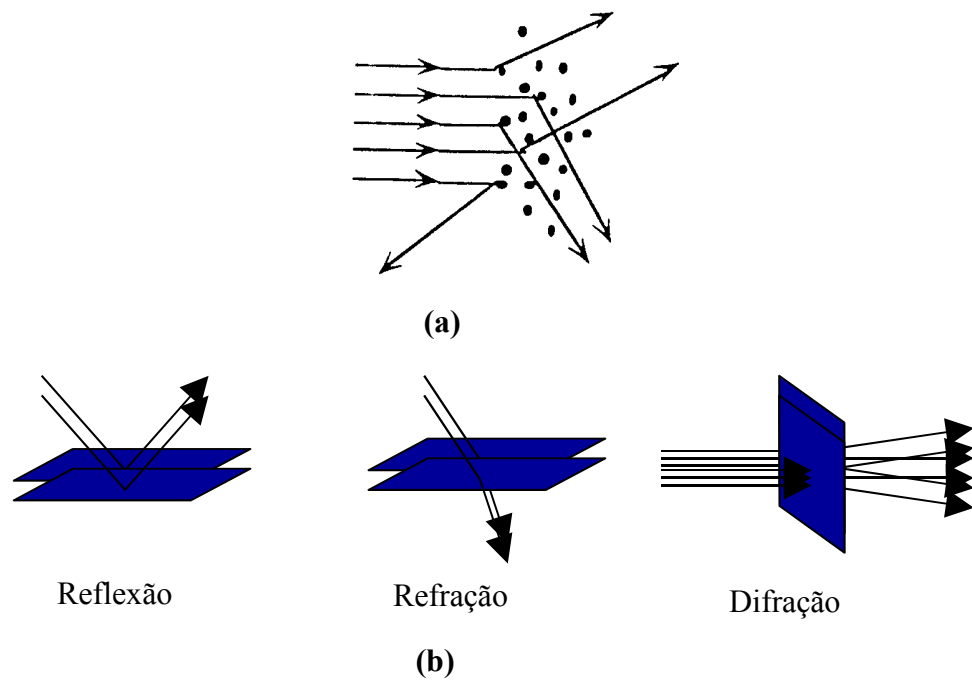


FIGURA 16 -Espalhamento da luz (a); Fenômenos que causam o espalhamento da luz (b). [Adaptado de Petter, 2000].

4 MODELOS DE QUANTIFICAÇÃO DA INTERAÇÃO LUZ-MATÉRIA

Os fenômenos que acontecem quando um material é iluminado são guiados pelos mecanismos de absorção e de difusão da luz.

De acordo com a presença ou ausência do fenômeno de difusão é comum classificar os materiais em dois grupos: materiais transparentes e materiais translúcidos/opacos.

Materiais capazes de transmitir luz com relativamente pouca absorção e reflexão são **transparentes**, ou seja, pode-se ver através deles.

Materiais **translúcidos** são aqueles em que a luz é transmitida difusamente, isto é, a luz sofre espalhamento e absorção parciais ao atravessá-los e, portanto, objetos não podem ser claramente distinguidos quando observados através dos mesmos.

Materiais **opacos** são aqueles que não transmitem a luz visível, ou seja, a luz não os atravessa, sendo totalmente absorvida. [Callister, 1994]

4.1 MEIOS TRANSPARENTES

Nos meios transparentes, a absorção fixa a quantidade de luz transmitida (que atravessa o material). Beer-Lambert mostrou que a fração de luz absorvida é proporcional ao número de moléculas que interagem com a onda luminosa. Quando um meio transparente que contém moléculas absorventes (de corantes orgânicos, por exemplo) é iluminado por uma radiação monocromática de intensidade I_0 , a intensidade transmitida I decresce com a espessura transversal e com a concentração dos corpos absorventes, segundo a **Equação 19**: [Petter, 1994]

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-Kx} \quad (\text{Eq. 19})$$

Onde,

T = transmitância ou intensidade luminosa transmitida

K (coeficiente de absorção) = $\epsilon \cdot c$

c = concentração

ϵ = coeficiente de absorção mássica

x = espessura transversal.

O caso mais simples da mistura de corantes é a combinação de corantes transparentes. Aplicando o logaritmo a **Equação 19** de Beer-Lambert (que descreve a transmitância da luz em

meios transparentes) determina-se que a absorvância, A, ($A = 1 - T = \log 1/R$) é aditiva em relação à concentração dos componentes na mistura, **Equação 20**: [Petter, 1994]

$$A = \sum_i \epsilon_i c_i x \quad (\text{Eq. 20})$$

4.2 MEIOS TRANSLÚCIDOS/OPACOS

Esses meios caracterizam-se pela existência dos fenômenos de absorção e difusão da luz simultaneamente. Neste caso os pigmentos (ou o seu meio) podem além de absorver a luz espalhá-la.[Petter, 1994]

A **Figura 17** apresenta um esquema da interação de um raio de luz com corpos opacos e translúcidos.

Há vários modelos de complexidade variada que têm sido aplicados para descrever o comportamento de meios opacos. Na sequência são apresentados alguns dos modelos atualmente usados na quantificação da interação da luz com meios opacos. Maior ênfase será dada ao modelo de Kubelka-Munk que é largamente usado para o cálculo da formulação de cores, pois permite relacionar a reflectância da mistura com as concentrações dos pigmentos adicionados.

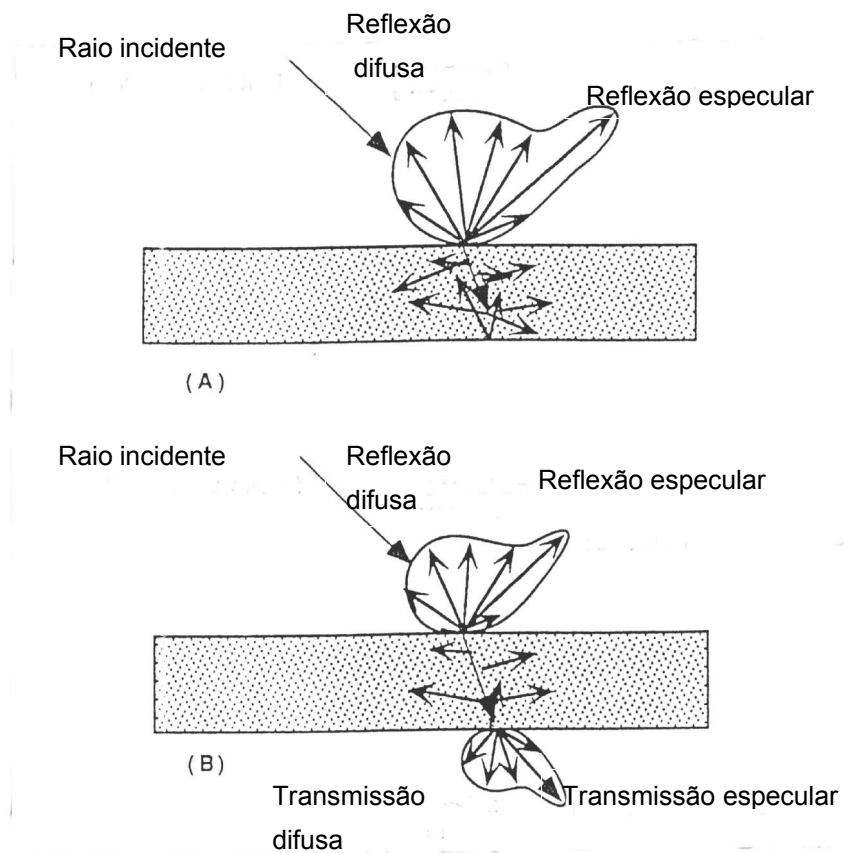


FIGURA 17 -Interação de um raio de luz com um corpo opaco (A) e com um corpo translúcido (B). [Kingery, 1960]

4.2.1 Modelos Quantitativos dos Meios Difusivos

Existem algumas teorias utilizadas para quantificar a interação da luz com os sólidos quando as partículas difusoras estão suficientemente afastadas umas das outras ou, ao contrário, quando estas estão muito próximas. Uma distância de duas vezes o diâmetro da partícula é o suficiente para que não se tenha a presença de uma difusão simples (difusão em que não existe a interferência das radiações resultantes e reemitidas entre as partículas). [Kortüm, 1969]

Fazendo analogia à lei de Beer-Lambert,

$$\frac{I^*}{I_0} = e^{-S'x} \Rightarrow \ln \frac{I_0}{I^*} = S'x \quad (\text{Eq. 21})$$

onde:

I^* = raios transmitidos;

I_0 = raios incidentes;

S' = coeficiente de difusão;

x = espessura transversal.

A **Equação 21** permite definir se há presença de difusão simples ou de difusão múltipla [Billmeyer, 1973]:

$S' \leq 0,1 \Rightarrow$ difusão simples;

$0,1 < S' \leq 0,3 \Rightarrow$ difusão dependente;

$S' > 0,3 \Rightarrow$ difusão múltipla;

4.2.2 Modelos Baseados na Difusão simples

Dentre as teorias existentes para explicar a difusão da luz pode-se citar a de Rayleigh (1871), utilizada para partículas finas ($\phi < \lambda/10$), e a teoria de Rayleigh & Gans (1925) utilizada para partículas não absorventes de tamanho qualquer e com índice de refração relativo ($m = \eta_{\text{part}}/\eta_{\text{matriz}}$) próximo de um. Para as partículas sem restrição de tamanho e um grande índice de refração relativo, a teoria de Mie é a mais utilizada. Se as partículas são muito grandes com relação ao comprimento de onda, a óptica geométrica deve ser utilizada. [Kortüm, 1969]

Mais detalhes sobre as teorias de Rayleigh e Mie encontram-se na referência citada acima.

4.2.3 A Difusão Múltipla

Quando $S'x$ da **Equação 21** é significativo, as partículas estão muito próximas umas das outras (caso típico dos minerais) ocasionando os fenômenos de interação entre os raios difundidos através dos pigmentos (um raio interage com várias partículas antes de ser reemitido pela amostra) nesta ocasião deve-se fazer uso de modelos ditos fenomenológicos. Entre os vários modelos existentes, há mais adeptos do modelo dos dois fluxos, desenvolvido pelo astrofísico Schuster em 1905 [Petter, 1994]. Este modelo descreve a passagem da luz em um meio turvo que a absorve e a difunde, através de um balanço energético entre a direção de penetração e a direção oposta. Estes dois fluxos foram explicitados através de equações diferenciais de solução relativamente simples. Um quarto de século mais tarde, Kubelka e Munk deduziram soluções aplicáveis às indústrias de papel e tintas, que deram a eles a notoriedade suficiente para que o modelo dos dois fluxos fosse atualmente referida como “Modelo de Kubelka-Munk” (ou K-M). [Petter, 1994]

4.3 O MODELO DE KUBELKA-MUNK

Dentre os vários modelos que explicam as propriedades de absorção e espalhamento de luz de camadas coloridas, o mais simples é o Modelo de Kubelka-Munk (1931). Este apresenta bons resultados em inúmeras aplicações e fornece uma descrição quantitativa das propriedades de espalhamento de luz em camadas coloridas, englobando reflectância, transmitância, absorção, e outras características. [Wyszecki, 1982]

O modelo teórico de K-M assume que a camada colorida pode ser dividida em um grande número de camadas elementares, com fronteiras paralelas à camada total e com propriedades ópticas idênticas. Desta forma são assumidas as seguintes hipóteses:

- a superfície medida se comporta como um difusor perfeito da luz (espalha perfeitamente a luz), livre de reflexão especular;
- as partículas contidas na camada são distribuídas aleatoriamente e são muito menores que a espessura da própria camada;
- a superfície é iluminada por um feixe de luz difuso (equipamentos que operam utilizando esfera de integração).

A **figura 18 (b)** mostra o esquema da seção transversal de uma camada colorida para o modelamento de K-M. A espessura dx da camada elementar é pequena quando comparada com a espessura x da camada colorida, mas é grande comparada com o diâmetro das partículas do pigmento que estão presentes na camada. Assim, as partículas individuais do pigmento não precisam ser consideradas na camada elementar, mas só o seu efeito médio nas propriedades de absorção e espalhamento da luz [Wyszecki, 1982]. O modelo, além disso, considera dois feixes de luz completamente difusos: um no sentido incidente na camada, e outro ascendente, simultaneamente, **Figura 18 (a)**. O feixe de luz i no sentido incidente, ao passar de um extremo a outro da camada elementar, é decrescido pela absorção de uma quantidade $Kidx$, e é também decrescido de uma quantidade $(-Sidx)$ devido o espalhamento de alguns raios de luz no sentido contrário. Estes fazem parte tanto do feixe ascendente como do feixe incidente. Nesse caso, K é a fração do feixe incidente na camada perdida pela absorção da camada elementar e S é a fração espalhada perdida no sentido contrário. As frações **K** e **S** são chamadas de **coeficiente de absorção** e **coeficiente de espalhamento (ou difusão)**, respectivamente, da camada colorida formada.

Durante a passagem pela mesma camada elementar, o fluxo ascendente j também é reduzido de $Kjdx$ e $Sjdx$, pela absorção e espalhamento. Como o fluxo $Si dx$ é adicionado ao fluxo ascendente, o fluxo total ascendente torna-se:

$$dj = -(K + S)jdx + Si dx$$

$$\frac{dj}{dx} = -(K + S)j + Si \quad \text{Eq. (22)}$$

e, similarmente, o fluxo total descendente, é:

$$-di = -(K + S)idx + Sjdx$$

$$-\frac{di}{dx} = -(K + S)i + Sj \quad \text{Eq. (23)}$$

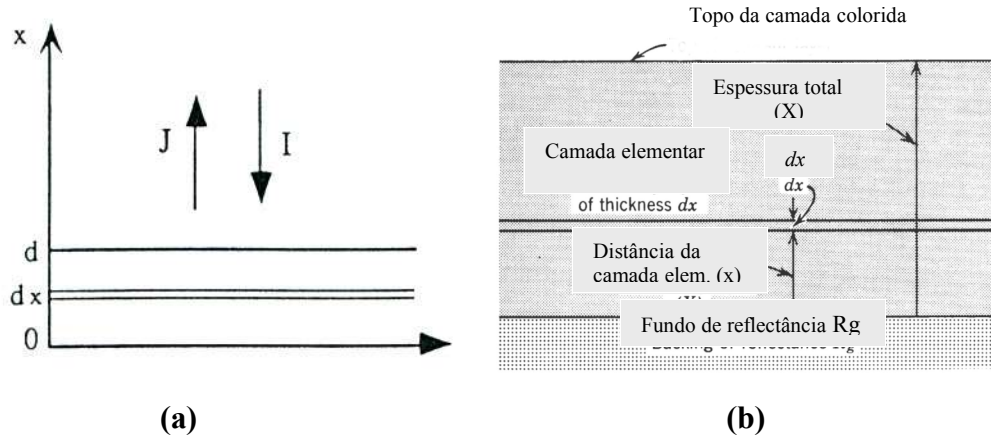


FIGURA 18 -Modelo dos dois fluxos **(a)**; Diagrama esquemático da seção transversal de uma camada colorida **(b)**. [Wyszechi, 1982 e Petter, 2000]

Aplicando métodos matemáticos para solução das equações diferenciais às **Equações 22 e 23** chega-se à solução geral da Função de K-M apresentada na **Equação 24**:

$$R = \frac{\left(\frac{R_g - R_\infty}{R_\infty} \right) - R_\infty \left(R_g - \frac{1}{R_\infty} \right) \exp[SX(R_\infty^{-1} - R_\infty)]}{R_g - R_\infty - \left(R_g - \frac{1}{R_\infty} \right) \exp[SX(R_\infty^{-1} - R_\infty)]} \quad \text{(Eq. 24)}$$

Onde R é a reflectância da camada sobre um fundo de reflectância R_g , R_∞ é a reflectância de uma camada tão espessa que camadas adicionais não mudam a reflectância, ou seja, uma camada que cobre completamente o fundo ou substrato; R_g é a reflectância do fundo; S é o coeficiente de difusão por unidade de espessura, e X é a espessura da camada.

Quando a camada do material que absorve e espalha a luz é tão espessa que a luz não penetra até o fim da camada, a equação descrita pelo modelo de K-M relacionando a reflectância com a absorção e o espalhamento tem seguinte forma:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = F(R_\infty) \quad (\text{Eq. 25})$$

Onde $F(R_\infty)$ é a função de K-M para uma camada de espessura “infinita”.

A **Equação 25** relaciona os coeficientes de absorção (K) e difusão ou espalhamento (S) com a reflectância de uma camada de espessura “infinita”. Onde K é o coeficiente de absorção de Kubelka-Munk, S é o coeficiente de difusão e R_∞ é a reflectância da camada do material “infinitamente” espessa.

Essa forma mais simples da Função de Kubelka-Munk (**Equação 25**) aplica-se a plásticos opacos espessos, a tintas com completo cobrimento, a cerâmicas opacas, etc.[Patton, 1973]

Várias equações (como a **Equação 24**) baseadas no modelo de K-M descrevem a reflectância quando o cobrimento proporcionado pela camada não é completo. Essas equações são mais complexas e requerem (além da medida da reflectância da camada) a medida da reflectância do fundo e da espessura da camada depositada.

Duncan em 1962 demonstrou a aditividade das contribuições individuais dos componentes na absorção e no espalhamento numa mistura M , como mostra a **Equação 26**: [Duncan, 1962]

$$F(R_\infty) = \left(\frac{K}{S} \right)_M = \frac{c_1 K_1 + c_2 K_2 + c_3 K_3 + \dots}{c_1 S_1 + c_2 S_2 + c_3 S_3 + \dots} \quad (\text{Eq. 26})$$

Na **Equação 26** c_i refere-se a concentração de cada componente na mistura, os subscritos identificam os componentes da mistura, e os K 's e S 's são os coeficientes de absorção e difusão da luz dos componentes. Essa equação também é conhecida como o “modelo de duas constantes”, pelo fato de haver necessidade de determinar os dois coeficientes (K e S) para cada um dos pigmentos da mistura.

É a **Equação 26** combinada com a **Equação 25** que é largamente utilizada para prever a cor de misturas de pigmentos, pois possibilita relacionar a reflectância da amostra com as concentrações dos componentes presentes na mesma:

$$F(R_{\infty}) = \left(\frac{K}{S} \right)_M = \sum \frac{K_i c_i}{S_i c_i} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (\text{Eq. 27})$$

No ramo dos pigmentos, o caso mais simples de utilização do modelo de K-M é a mistura de pigmentos em um substrato altamente difusor (branco) que está em excesso em relação aos pigmentos. Isso permite chegar à **Equação 28**, em que a baixa concentração dos pigmentos faz com que o coeficiente de difusão da matriz determine o S para a mistura.

$$F(R_{\infty}) = \frac{\sum_{i=1}^n K_i c_i}{S} \quad (\text{Eq. 28})$$

No caso de uma matriz composta por pigmentos de diâmetro superior ao comprimento de onda incidente ($> 0,7\mu\text{m}$), S é independente do comprimento de onda. Assim, a **Equação 25** é usada na forma da **Equação 29** e é conhecida como o “modelo de K-M de uma constante”.

$$F(R_{\infty}) = \sum_{i=1}^n K_i c_i \quad (\text{Eq. 29})$$

A obtenção de uma regressão linear entre $F(R)$ e a concentração do pigmento na matriz (**Figura 19**) indica se o “modelo de uma constante” é válido e fornece ainda o coeficiente angular da reta, K_i , (coeficiente de absorção do componente i). [Kubelka, 1948]

Nesse caso a obtenção de K_i pelo método de diluição em um branco, substitui a utilização de equações mais complexas. [Petter, 1994]

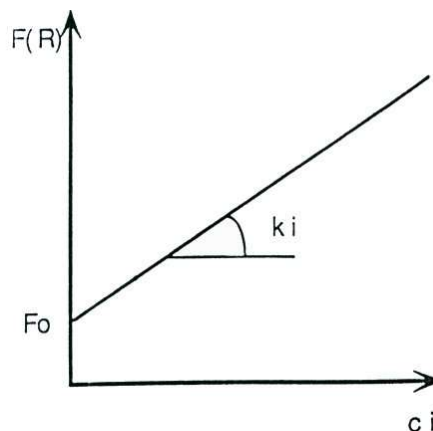


FIGURA 19 -Evolução de $F(R)$ em função da concentração mássica do pigmento [Kubelka, 1948].

Se a matriz (substrato) absorve a luz, esta tem um F_0 não nulo, como representado na **Figura 19**, e a **Equação 30**, torna-se:

$$F(R_\infty) - F_0 = \sum_{i=1}^n K_i c_i \quad (\text{Eq. 30})$$

E, quando os valores de K_i são determinados para cada comprimento de onda para os n pigmentos, pode-se prever a curva espectral em cada comprimento de onda, como segue:

$$\begin{aligned} F(R_\infty)_{\lambda_1} - F_{0\lambda_1} &= K_1(\lambda_1).c_1 + K_2(\lambda_1).c_2 + \\ F(R_\infty)_{\lambda_2} - F_{0\lambda_2} &= K_1(\lambda_2).c_1 + K_2(\lambda_2).c_2 + \\ F(R_\infty)_{\lambda_3} - F_{0\lambda_3} &= K_1(\lambda_3).c_1 + K_2(\lambda_3).c_2 + \end{aligned} \quad (\text{Eq. 31})$$

$$\begin{array}{cccc} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{array}$$

Já para o modelo de K-M com duas constantes, deve-se determinar os coeficientes (K e S) para cada componente da mistura em todos comprimentos de onda e, a razão K/S(ou $F(R_\infty)$) pode ser prevista da seguinte forma:

$$\begin{aligned} F(R_\infty)_{\lambda_1} - F_{0\lambda_1} &= \frac{K_1(\lambda_1).c_1 + K_2(\lambda_1).c_2 +}{S_1(\lambda_1).c_1 + S_2(\lambda_1).c_2 +} \\ F(R_\infty)_{\lambda_2} - F_{0\lambda_2} &= \frac{K_1(\lambda_2).c_1 + K_2(\lambda_2).c_2 +}{S_1(\lambda_2).c_1 + S_2(\lambda_2).c_2 +} \\ F(R_\infty)_{\lambda_3} - F_{0\lambda_3} &= \frac{K_1(\lambda_3).c_1 + K_2(\lambda_3).c_2 +}{S_1(\lambda_3).c_1 + S_2(\lambda_3).c_2 +} \end{aligned} \quad (\text{Eq. 32})$$

$$\begin{array}{ccc} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{array}$$

Assim, com a obtenção dos valores dos coeficientes de absorção e difusão (em todos comprimentos de onda) dos componentes da mistura pode-se prever a razão de K/S para uma mistura qualquer e, conseqüentemente a reflectância dessa mistura pode ser prevista pela **Equação 33** (inversa da **Equação 25**):

$$R_{\infty} = 1 + K/S - [(K/S)^2 + 2(K/S)]^{1/2} \quad (\text{Eq. 33})$$

4.4 INFORMAÇÕES QUALITATIVAS DO MODELO DE KUBELKA-MUNK

Independente do modelo de K-M ser ou não usado como ferramenta para a formulação e controle da cor, o conceito da relação da absorção e espalhamento das partículas a cada comprimento de onda do espectro visível e o seu efeito na cor observada pode ser muito útil. [Patton, 1973]

A **Equação 25** indica que ao aumentar a absorção, K, e manter o espalhamento, S, constante, a reflectância é diminuída. Assim, adicionando a um sistema um pigmento fortemente absorvente, como um preto, a reflectância decresce; se o inverso é feito, ou seja, aumenta-se S enquanto se mantém K constante, a reflectância aumenta. Assim, adicionando um pigmento com alto poder de espalhamento da luz, como um branco, a reflectância do sistema aumenta. Quando ambos absorção e espalhamento são mudados na mesma razão, a reflectância resultante não será afetada.

A equação de K-M descreve como é determinada a reflectância em cada comprimento de onda. A partir dela pode-se visualizar como a curva pode ser modificada da maneira desejada. Um gráfico que mostra a relação da reflectância, R_{∞} , e a razão de K/S (**Figura 20**) favorece a visualização.

Um conhecimento primário da natureza das curvas de absorção e espalhamento dos pigmentos é necessário para entender melhor como realizar as mudanças desejáveis na reflectância do sistema.

A absorção e o espalhamento relativos de alguns pigmentos é de grande importância na determinação da reflectância resultante. Algumas regras são [Patton, 1973]:

- 1) Quando o pigmento é usado em quantidades relativamente pequenas numa mistura com um pigmento de alto poder de espalhamento (como TiO_2) sua absorção é de importância primária e suas características de espalhamento não são tão significativas. Nesse caso pode-se igualar seu poder de tingimento (ou pigmentante) ao seu coeficiente de absorção, K, geralmente medido no comprimento de onda de máxima absorção.
- 2) Quando o pigmento é usado numa mistura com um pigmento de alta absorção e espalhamento relativamente baixo (como um preto), seu espalhamento é de

importância primária e suas características de absorção são relativamente irrelevantes. Nesse caso iguala-se seu poder pigmentante a seu coeficiente de espalhamento, S.

- 3) Quando um pigmento é usado puro num sistema, a razão de K/S é de extrema importância. O cobrimento pode ser alterado pelo ajuste da quantidade usada.
- 4) Quando o pigmento for usado em mais de uma ou todas as situações acima, os valores absolutos de ambos K e S (bem como sua razão) devem ser controlados.

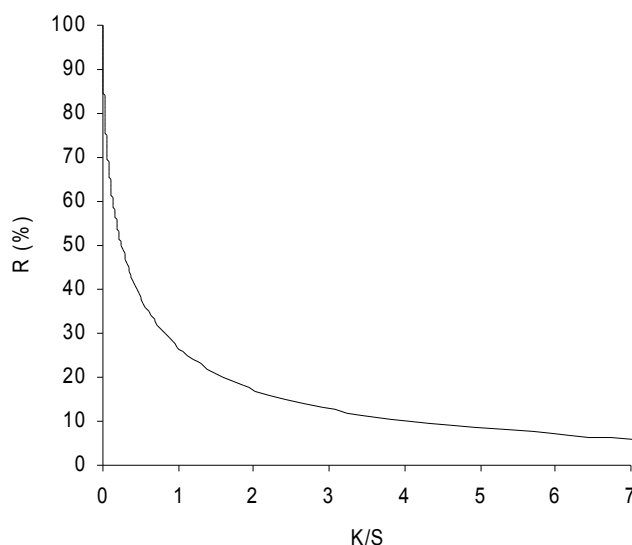


FIGURA 20 -Gráfico que mostra a relação da reflectância, R_{∞} com a razão K/S de acordo com a **Equação 24**. [Patton, 1973]

As regras gerais acima são aplicáveis a todos comprimentos de onda. Em geral observa-se que o controle de misturas de pigmentos é mais fácil quando se adiciona um pigmento puro. A adição de um pigmento de diferente estrutura química geralmente não é satisfatória, devido alterações em outras propriedades como luminosidade, compatibilidade, e, a estabilidade térmica em alguns sistemas pode ser inadequada. [Patton, 1973]

Cores que são obtidas a partir da mistura de dois pigmentos, sendo um primariamente o pigmento absorvente e o segundo o pigmento espalhante, são geralmente de difícil controle. Na maioria dos casos há a necessidade da adição de outros pigmentos para o ajuste da cor a desejada. [Patton, 1973]

Uma avaliação do comportamento das constantes ópticas do modelo de K-M (K e S) em função da quantidade de pigmento adicionado à mistura mostra que no modelo de K-M, o coeficiente de absorção, K, obedece a lei de Beer mesmo a altas concentrações volumétricas de pigmento (C_i) e, é entretanto, proporcional a concentração (**Figura 21**). [Buxbaum, 1993]

Já a relação entre o coeficiente de espalhamento, S, e a concentração, tem alguns problemas. A distância entre as partículas de pigmento diminui com o aumento da concentração; conseqüentemente há interação entre a luz espalhada pelas partículas individuais, e seu poder de espalhamento geralmente cai. O coeficiente de espalhamento, S, é, entretanto, linearmente relacionado à concentração somente a baixas concentrações (região da lei de Beer); a altas concentrações ele permanece abaixo do valor linear, como mostra a **Figura 22**. [Buxbaum, 1993]

Portanto, quando se adiciona num meio, altas concentrações de pigmentos, a razão K/S não tem um comportamento linear em função do percentual de pigmento adicionado.

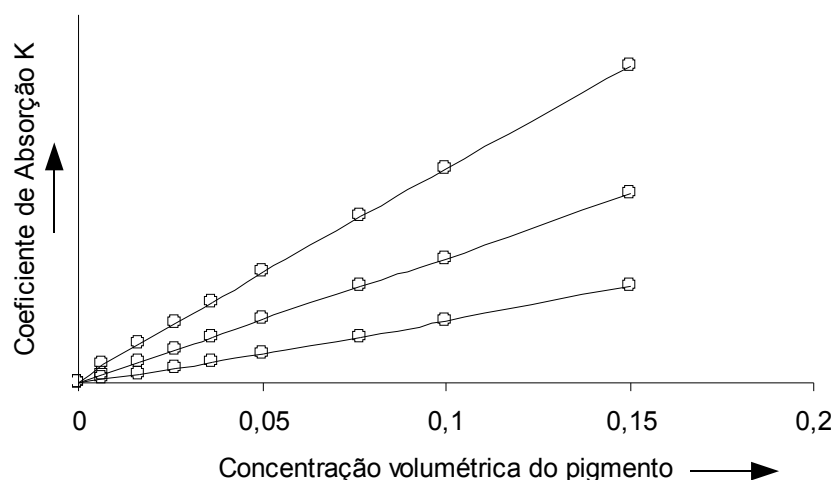


FIGURA 21 -Coeficiente de absorção K para iluminação difusa em função da concentração volumétrica de três pigmentos vermelhos de óxido de ferro.[Buxbaum, 1993]

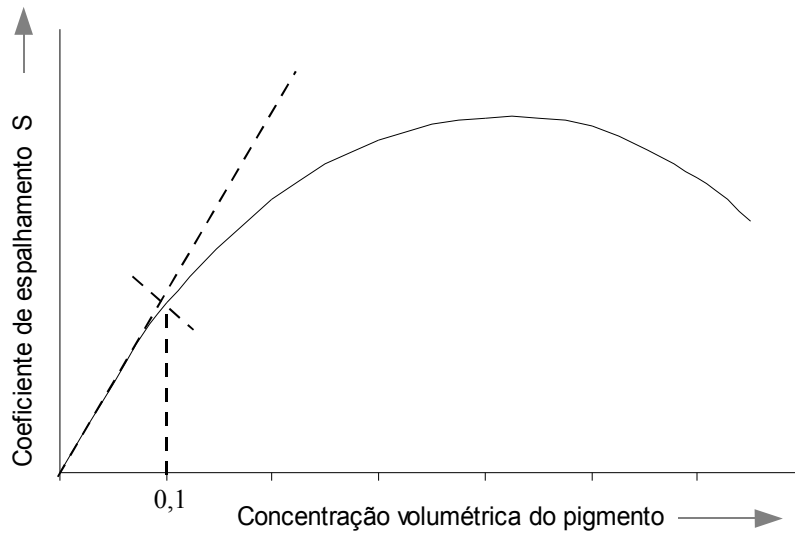


FIGURA 22 -Coeficiente de espalhamento, S , em função da concentração volumétrica de pigmento.[Buxbaum, 1993]

4.5 CORREÇÃO DE SAUNDERSON

O modelo de K-M até aqui apresentado não prevê a existência de uma interface entre o material que está refletindo a luz e o instrumento de medida. No caso de revestimentos cerâmicos esmaltados, há a presença da interface vidro-ar. Essa interface produz reflexão especular e reflexão interna do feixe de luz incidente e ambas não são considerados no modelo de K-M.

Para o modelamento da influência desta interface, emprega-se usualmente a Correção de Saunderson [Saunderson, 1942]. A expressão desta correção é dada pela **Equação 34**:

$$R_c = K_1 + \frac{(1 - K_1)(1 - K_2)R}{1 - K_2R} \quad (\text{Eq. 34})$$

onde R_c é a reflectância medida pelo aparelho, R é a reflectância teórica (prevista por K-M), K_1 é o coeficiente de reflexão especular (função do ângulo de incidência da luz e do índice de refração dos meios) e K_2 é o coeficiente de reflexão interna.

Para vidrados cerâmicos o coeficiente de reflexão especular, K_1 , também conhecido como coeficiente de reflexão de Fresnel é 0,04 e o coeficiente de reflexão interna, K_2 , determinado empiricamente, tem o valor de 0,4 considerado adequado. [Eppler, 1990]

Substituindo os valores de K_1 e K_2 na **Equação 34**, tem-se:

$$R = \frac{R_c - 0,04}{0,96 - 0,4(1 - R_c)} \quad (\text{Eq. 35})$$

Assim, o modelo de K-M (**Equação 25**), considerando a presença de uma interface, torna-se:

$$\frac{K}{S} = \frac{0,45(1 - R)^2}{(R^2 + 1,36R - 0,056)} \quad (\text{Eq. 36})$$

A **Equação 36** deve ser usada quando o equipamento (espectrofotômetro) fornece a reflectância total, ou seja, com a componente especular inclusa.

Já quando a reflectância de materiais brilhantes é medida com a componente especular exclusiva, o que é possível na maioria dos espectrofotômetros atualmente, a **Equação 34** é simplificada:

$$R_{ex} = \frac{(1 - K_1)(1 - K_2)R}{1 - K_2R} \quad (\text{Eq. 37})$$

onde R_{ex} é a reflectância medida com a componente especular exclusiva. E, substituindo os valores de K_1 e K_2 para a interface vidro-ar, pode-se calcular facilmente o valor da reflectância corrigida:

$$R = \frac{R_{ex}}{0,576 + 0,4R_{ex}} \quad (\text{Eq. 38})$$

É, então, o valor de R obtido na **Equação 38**, acima, que deve ser usado no modelo de K-M (**Equação 25**) quando são feitas medidas de reflectância com a componente especular exclusiva.

4.6 APLICAÇÃO DO MODELO DE KUBELKA-MUNK NO SETOR CERÂMICO

A aplicação do modelo de predição da cor de K-M no setor de revestimentos cerâmicos já foi estudada por alguns autores: Eppler (1997, 1996, 1990), Blonski (1993, 1994), Bondioli (1998).

Eppler em 1990 propôs o uso do modelo de K-M na predição da cor de esmaltes cerâmicos sugerindo um procedimento experimental para obtenção dos coeficientes de absorção (K) e difusão (S) dos pigmentos individuais presentes no esmalte de interesse.

Em seu estudo, Eppler verificou especificamente a formulação de uma cor “pastel”, ou seja, obtida pela mistura de um pigmento absorvente com um opacificante e, também a

formulação de um esmalte verde obtido a partir da mistura de um pigmento amarelo e azul. No caso da mistura de pigmento e opacificante no esmalte a equação de K-M que descreve a razão de K/S é:

$$\left(\frac{K}{S} \right)_M = \frac{c_o K_o + c_p K_p}{c_o S_o + c_p S_p} \quad (\text{Eq.39})$$

Segundo Eppler os valores dos coeficientes de K-M para o pigmento, ou seja, K_p e S_p podem ser obtidos a partir dos valores de reflectância de três amostras: um esmalte somente com adição do pigmento; um esmalte somente com adição do opacificante; e um esmalte com a mistura de ambos (corte), com a razão de opacificante e pigmento conhecida. Todos três esmaltes devem ter a mesma concentração total (pigmento+ opacificante).

Com a medida da refletância das três peças esmaltadas, os valores da razão K/S são calculados para o pigmento, o opacificante e a mistura dos dois. A correção de Saunderson deve ser usada.

Eppler assumiu que o opacificante utilizado fornece um espalhamento efetivo, o que significa dizer que o coeficiente de difusão do opacificante, S_{op} , é igual a um. Assim, rearranjando a **Equação 39** chega-se à expressão para o cálculo do coeficiente de espalhamento do pigmento:

$$S_p = \left(\frac{c_{op}}{c_{pig}} \right) \frac{[(K/S)_c - K_{op}]}{[(K/S)_{pig} - (K/S)_c]} \quad (\text{Eq. 40})$$

Onde todos os parâmetros são conhecidos ou medidos nas três amostras de esmaltes mencionadas: K_{op} é $(K/S)_{op}$ do esmalte com opacificante se S_{op} é um; $(K/S)_c$ é medido a partir da reflectância do esmalte obtido da mistura de pigmento com opacificante (corte) e $(K/S)_{pig}$ é medido a partir da reflectância do esmalte somente com o pigmento.

Com S_p calculado pode-se obter K_p através da **Equação 41**:

$$K_p = \left(\frac{K}{S} \right)_p S_p \quad (\text{Eq. 41})$$

Com esse procedimento experimental é possível obter os valores de K_p e S_p para os pigmentos individuais em esmaltes cerâmicos e utilizá-los na predição da cor de esmaltes. [Eppler, 1990]

Nesse caso é necessário determinar as duas constantes (K_p e S_p) para o pigmento.

Em seu estudo, porém, Eppler verificou que uma limitação do método é a necessidade de estimar os valores de S_p para as frequências em que as razões $(K/S)_p$ são muito baixas. Foi o que

ele observou no caso do pigmento amarelo que usou. Em comprimentos de onda maiores que 550 nm S_p deste pigmento foi estimado por extrapolação dos dados de frequências em que $(K/S)_p$ podia ser mensurável. Mas apesar desta limitação, os resultados da predição do modelo de K-M obtidos por Eppler apresentaram excelente acordo com os resultados experimentais. O que leva a conclusão de que é possível obter uma boa aproximação da cor de um esmalte a partir das características dos seus pigmentos constituintes.

No entanto, em seu trabalho, Eppler não menciona a contribuição do esmalte utilizado na obtenção da cor. Essa contribuição pode ser desprezível quando o esmalte é transparente, ou seja, não absorve nem espalha a luz. Já quando se usa um esmalte opaco (o que é comum na obtenção de cores “pasteis”), a contribuição do esmalte no espalhamento da luz da mistura pode ser considerável, pois na maioria desses esmaltes há a presença de cristais difusores da luz. Assim, seria coerente considerar o próprio esmalte como um componente da mistura. É justamente este o procedimento adotado nesse trabalho, pois os esmaltes avaliados são opacos.

5 ESMALTES CERÂMICOS

Um esmalte cerâmico pode ser definido como uma mistura de várias matérias-primas, tendo como elementos principais fritas, caulim e água. Estes ao serem moídos formam uma suspensão aquosa que é aplicada na superfície do suporte cerâmico, formando o vidrado após a queima, o qual é responsável pelo aspecto vítreo dos revestimentos.

Outras matérias-primas como pigmentos, opacificantes e aditivos (fundentes, eletrólitos) também podem ser adicionadas na obtenção do esmalte. Esta adição pode ser feita em qualquer estágio do ciclo de moagem, dependendo das suas características físicas.

É comum utilizar, entre o suporte cerâmico e o esmalte, uma camada intermediária denominada engobe, este é normalmente constituído de feldspatos, elementos fundentes, quartzo e argilominerais [Parmlee,1973]. O engobe tem a função de cobrir pequenos defeitos de cor ou textura da superfície do suporte, fornecendo um fundo mais homogêneo para aplicação do esmalte, além de promover uma melhor aderência do esmalte ao suporte. Também é utilizado como forma de ajustar o coeficiente de dilatação térmica do suporte ao esmalte.

A maneira mais comum de obter um esmalte colorido é adicionar à carga de moagem na sua preparação um ou mais substância cristalinas coloridas insolúveis, os pigmentos, que conferem cor ao esmalte.

5.1 FRITA

Frita é o principal constituinte do esmalte cerâmico, e é responsável pelo aspecto vítreo do mesmo. É um vidro insolúvel à suspensão aquosa que carrega os componentes do esmalte e é obtida pela fusão, seguida de resfriamento rápido, de algumas matérias-primas (óxidos).

A interação de um pigmento com o esmalte é afetada significativamente pela composição química da frita e, como consequência, a cor obtida pode variar substancialmente.

5.2 CORANTES TINTAS E PIGMENTOS

O termo geral “corante” engloba componentes orgânicos e inorgânicos que podem ser usados para dar cor a uma substância. Estes incluem os corantes naturais de plantas e animais, bem como pigmentos e tintas sintéticos. [Nassau, 1983]

Chama-se **pigmento** qualquer substância capaz de fornecer cor a um meio em que é insolúvel e com o qual não interage física nem quimicamente. Portanto, um pigmento cerâmico é insolúvel em esmaltes ou massas cerâmicas, e não reage com estes. [Stefani, 1997]

Uma **tinta** é um material que confere cor e reage quimicamente com o meio em que está incorporado. Chama-se tinta cerâmica o material que reage e provoca uma solução colorida com um esmalte ou massa cerâmica.[Stefani, 1997]

Um **corante** é, em caráter geral, qualquer substância que confere cor, seja com ou sem reação total ou parcial com o meio em que é adicionado. Portanto, corante cerâmico é todo material que dá cor a um esmalte ou massa cerâmica, incluindo assim, tanto os pigmentos e tintas, como aqueles que reagem parcialmente com o meio (quase todos) e, cuja coloração deve-se, em parte, aos elementos cromóforos (elementos de transição ou terras raras) dissolvidos que atuam como tinta. [Stefani, 1997]

A maneira mais comum de conferir cor a um material cerâmico é através da dispersão de pigmentos cerâmicos, ou seja, substâncias com fases cristalinas insolúveis que conferem cor ao material.

5.3 PIGMENTOS CERÂMICOS

Os pigmentos cerâmicos são substâncias inorgânicas formadas por estruturas cristalinas conhecidas, nas quais possuem a presença de elementos cromóforos em sua constituição (metais de transição e terras raras). Tais estruturas são capazes de desenvolver cor e de serem estáveis a altas temperaturas, resistindo aos ataques agressivos causados pelo vidrado devido à ação fundente de seus componentes. Em outras palavras, são compostos insolúveis ou, cuja solubilidade não é significativa, formando, assim, uma mistura heterogênea com o meio o qual são dispersos.

A condição de insolubilidade deve ser mantida apesar da redução do tamanho das partículas que, normalmente está na faixa de 1 a 10 μm , já que partículas com tamanho superior a 10 μm podem ser vistas pelo olho humano de forma individualizada no vidrado.

Os pigmentos cerâmicos devem ter grande poder de coloração para que, quando adicionados em pequena proporção, forneçam cores intensas, tanto por razões econômicas como para evitar interferências na composição dos vidrados. [Stefani, 1997]

Além disso, na maioria dos casos é conveniente que os pigmentos cerâmicos tenham um alto índice de refração para aumentar sua opacidade e evitar a interferência do suporte no esmalte [Stefani, 1997]. Pigmentos com a estrutura dos espinélios e da zirconita (os mais usados atualmente) possuem um índice de refração de 1,8 e 1,9 respectivamente. Nenhum pigmento utilizado industrialmente é baseado, por exemplo, na estrutura da apatita que tem um índice de refração de 1,6 apesar da rede cristalina da apatita ser capaz de fazer substituição iônica, como acontece na estrutura espinélio.[Eppler, 1997]

Como pigmentos cerâmicos pode-se usar tanto produtos naturais como sintéticos. São poucos os produtos naturais que podem ser utilizados com segurança para conseguir parâmetros colorimétricos constantes. Isto devido à falta de regularidade na composição química e à estabilidade térmica.

A maioria das estruturas cristalinas usadas como pigmentos cerâmicos são óxidos complexos, devido a grande estabilidade destes em vidros silicatos fundidos. Estes geralmente são obtidos mediante reações no estado sólido das matérias-primas. [Eppler, 1997]

5.3.1 Classificação dos Pigmentos Cerâmicos

Várias tentativas foram feitas para classificar e ordenar os pigmentos existentes de forma lógica, seguindo critérios claros e racionais. A primeira tentativa foi feita tendo como critério a origem da cor para cada pigmento. Esta classificação pode ser vista na **Figura 23**. Estes critérios não parecem adequados do ponto de vista químico ou estrutural. A classificação mais recente e adequada foi realizada pela Associação de Fabricantes de Cores Secas dos Estados Unidos (DCMA). Essa classificação atende as exigências da legislação sanitária desse país que pede a caracterização de todos os pigmentos usados e produzidos em seu território. [Lopez, 2001]

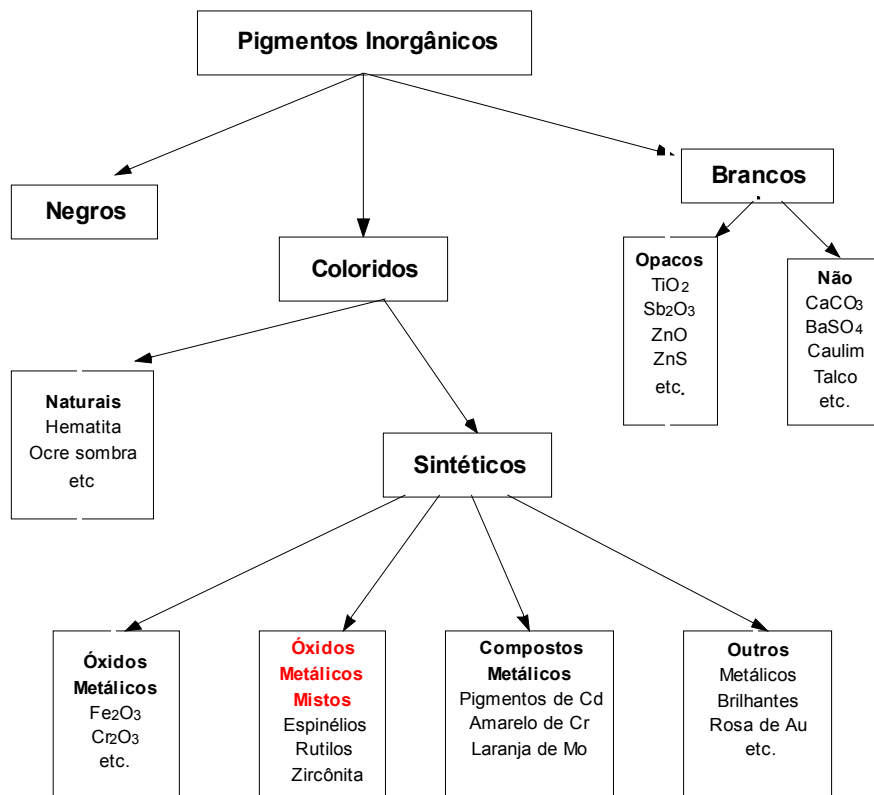


FIGURA 23 -Classificação dos Pigmentos Cerâmicos segundo a cor. [Lopez, 2001]

A classificação da DCMA, apresentada na **Tabela 4** é baseada em 14 estruturas cristalinas, entre estas umas são mais importantes que outras devido a diferenças de estabilidade e características cromáticas [Lopez, 2001]. As quatorze estruturas cristalinas são: badeleyta, borato, coríndon-hematita, granada, olivina, periclásio, fenacita, fosfato, priderita, pirocloro, rutilo-casiterita, esfena, espinélio, zirconita.

Esta classificação identifica numericamente cada uma das categorias mediante um código de três cifras. A primeira, que vai de 1 a 14, identifica o grupo estrutural ou mineralógico; a segunda de 01 a 44, especifica os elementos químicos que contém a estrutura e o terceiro que vai de 1 a 9 indica a cor que esse pigmento produz.

TABELA 4 - Classificação de Pigmentos Cerâmicos - DCMA. [Lopez,2001]

Número DCMA	Nome e Estrutura Cristalina
	I – Badeleyta
1-01-4	Badeleyta amarela de zirconita-vanádio, $(\text{Zr,V})\text{O}_4$
	II – Borato
2-02-1	Borato púrpura de cobalto-magnésio, $(\text{Co,Mg})\text{B}_2\text{O}_3$
	III – Coríndon-Hematita
3-03-5	Coríndon rosa de cromo alumina, $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$
3-04-5	Coríndon rosa de manganês-alumina $(\text{Al,Mn})_2\text{O}_3$
3-05-3	Coríndon verde escuro de chumbo
3-06-7	Hematita marrom de ferro
	IV – Granada
4-07-3	Granada verde Victória, $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$
	V – Olivina
5-08-2	Olivina azul de silicato de cobalto, Co_2SiO_4
5-45-3	Olivina verde de silicato de níquel, Ni_2SiO_4
	VI – Periclásio
6-09-8	Periclásio cinza de cobalto-níquel, $(\text{Co,Ni})\text{O}$
	VII – Fenacita
7-10-2	Fenacita azul de silicato de cobalto-zinco, $(\text{Co,Zn})_2\text{SiO}_4$
	VIII – Fosfato
8-11-1	Fosfato violeta de cobalto, $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$
8-12-1	Fosfato violeta de cobalto-lítio, LiCoPO_4
	IX – Priderita
9-13-4	Priderita amarelo-esverdeado, $\text{Ba}_3\text{Ni}_2\text{Ti}_{17}\text{O}_{39}$
	X- Pirocloro
10-14-4	Pirocloro amarelo de antimônio de chumbo, $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$
	XI – Rutilo-Casiterita
11-15-4	Rutilo amarelo de níquel, titânio e antimônio, $(\text{Ni,Ti,Sb})\text{O}_2$
11-16-4	Rutilo amarelo de níquel, titânio e nióbio, $(\text{Ni,Ti,Nb})\text{O}_2$
11-17-6	Rutilo amarelo de titânio, cromo e antimônio, $(\text{Ti,Cr,Sb})\text{O}_2$
11-18-6	Rutilo amarelo de titânio, cromo e nióbio, $(\text{Ti,Cr,Nb})\text{O}_2$
11-19-6	Rutilo amarelo de titânio, cromo e walfânio, $(\text{Ti,Cr,W})\text{O}_2$
11-20-6	Rutilo amarelo de titânio, manganês e antimônio, $(\text{Ti,Mn,Sb})\text{O}_2$
11-21-8	Rutilo cinza de titânio, vanádio e antimônio, $(\text{Ti,V,Sb})\text{O}_2$
11-22-4	Casiterita amarela de estanho-vanádio, $(\text{Sn,V})\text{O}_2$
11-23-4	Casiterita vermelha de cromo-estanho, $(\text{Sn,Cr})\text{O}_2$
11-24-8	Casiterita cinza de estanho antimônio, $(\text{Sn,Sb})\text{O}_2$
11-46-7	Rutilo marrom de Ti-Sb-Cr-Mn, $(\text{Ti,Sb,Cr,Mn})\text{O}_2$
11-47-7	Rutilo marrom de titânio, nióbio e manganês, $(\text{Ti,Nb,Mn})\text{O}_2$
	XII – Esfena
12-25-5	Esfena rosa de estanho-cromo, $\text{CaSnSiO}_5\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$
	XIII – Espinélio
13-26-2	Espinélio azul de aluminato de cobalto, CoAl_2O_4
13-27-2	Espinélio cinza-azul de estanho de cobalto, Co_2SnO_4
13-28-2	Espinélio azul de aluminato de cobalto e zinco, $(\text{Co,Zn})\text{Al}_2\text{O}_4$
13-29-2	Espinélio verde-azul de cromo aluminato de cobalto, $\text{Co}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$
13-30-3	Espinélio verde de cromato de cobalto, CoCr_2O_4
13-31-3	Espinélio verde de titanato de cobalto, Co_2TiO_4
13-32-5	Espinélio rosa de cromo-aluminato de zinco, $\text{Zn}(\text{Al,Cr})_2\text{O}_4$
13-33-7	Espinélio marrom de ferro-cromo, $\text{Fe}(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$
13-34-7	Espinélio marrom de titanato de ferro, Fe_2TiO_4
13-35-7	Espinélio marrom de ferrita de níquel, NiFe_2O_4
13-36-7	Espinélio marrom de ferrita de zinco, $(\text{Zn,Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$
13-37-9	Espinélio preto de cromita de zinco-ferro, $(\text{Zn,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$
13-38-9	Espinélio preto de cromita de cobre, CuCr_2O_4
13-39-9	Espinélio preto de ferro-cobalto, $(\text{Fe,Co})\text{Fe}_2\text{O}_4$
13-40-9	Espinélio preto de cromita de cobalto ferro, $(\text{Fe,Co})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$
13-41-9	Espinélio preto de ferrita de manganês, $(\text{Fe,Mn})(\text{Fe,Mn})_2\text{O}_4$
13-48-7	Espinélio marrom de manganês, ferro e cromo, $(\text{Fe,Mn})(\text{Fe,Mn,Cr})_2\text{O}_4$
13-49-2	Espinélio azul de alumínio, estanho e cobalto, $(\text{Sn,Co})(\text{Al,Co})_2\text{O}_4$
13-50-9	Espinélio preto de níquel, ferro e cromo, $(\text{Ni,Fe})(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$
13-51-7	Espinélio marrom de zinco, cromo e manganês, $(\text{Zn,Mn})(\text{Mn,Cr})_2\text{O}_4$
	XIV – Zirconita
14-42-2	Zirconita azul vanádio-zircônio, $(\text{Zr,V})\text{SiO}_4$
14-43-4	Zirconita amarelo de praseodímio-zircônio, $(\text{Zr,Pr})\text{SiO}_4$
14-44-5	Zirconita rosa de ferro-zircônio, $(\text{Zr,Fe})\text{SiO}_4$

Uma exceção a esta classificação é a família dos pigmentos vermelhos de sulfoselenetos de cádmio. Esta família é usada porque as cores que confere não podem ser obtidas em sistemas óxidos.

Em algumas classes como a dos espinélios e zirconita é possível obter várias cores diferentes. Pigmentos da mesma classe geralmente têm excelente estabilidade química e física entre si. Esta compatibilidade é importante nos caso em que é necessária a mistura de dois ou mais pigmentos para alcançar a cor desejada [Eppler, 1997]. Os pigmentos mais utilizados atualmente na indústria de revestimentos cerâmicos pertencem a estas duas estruturas cristalinas.

Já com relação à maneira em que o agente cromóforo poder ser incorporado na rede hospedeira, quatro categorias principais de pigmentos podem ser distinguidas:

- I. **Pigmentos Estruturais:** o cromóforo é incorporado estequiometricamente na rede cristalina hospedeira. Como é o caso do pigmento do tipo espinélio CoAl_2O_4 .
- II. **Soluções Sólidas:** o cromóforo está incorporado na rede hospedeira por substituição de um dos íons da estrutura. É o caso do V(IV) ou Pr(IV) na rede da zirconita (ZrSiO_4) para dar o azul de zirconita-vanádio e o amarelo de zirconita-praseodímio, respectivamente.
- III. **Pigmentos Mordentes** (também conhecidos como pigmentos de adsorção): neste caso o cromóforo pode ser encontrado como uma partícula coloidal adsorvida pela estrutura hospedeira como resultado de forças intensas de quimiadsorção; é o caso do Cr_2O_3 na estrutura esfena CaSnSiO_5 : Cr_2O_3 (esfena rosa de estanho-cromo).
- IV. **Pigmentos Encapsulados ou de Inclusão:** o íon cromóforo não estável nas condições térmicas e químicas industriais é incluído num vidro encapsulante ou matriz cristalina que é termicamente estável e resiste à ação dos esmaltes. Dois exemplos de pigmentos muito usados considerados como sendo de inclusão são o Fe_2O_3 na zirconita e $\text{Cd}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})$ na zirconita. [Bondioli, 2001]

5.3.1.1 Pigmentos a Base de Espinélios

Esta é, provavelmente, a estrutura cristalina mais utilizada como pigmento e segundo a classificação da DCMA é a que apresenta maior variedade de tonalidades.

Esta família de pigmentos pode ser dividida em duas classes: os compostos minerais coloridos pelos componentes que fazem parte desta estrutura e os que servem de rede hospedeira para a inclusão de outro cátion dos metais de transição ou lantanídeos.

A fórmula geral para esses óxidos é AB_2O_4 , onde os cátions A e B são divalentes e trivalentes respectivamente. Num espinélio normal os íons divalentes (A) ocupam 8 posições tetraédricas, enquanto os trivalentes (B) ocupam 16 posições octaédricas.[Lopez, 2001]

O pigmento mais conhecido com essa estrutura é o pigmento azul de cobalto-alumínio ($CoAl_2O_4$), em que o Co^{2+} ocupa as posições tetraédricas e o Al^{3+} as posições octaédricas. Outro tipo de espinélio muito utilizado na indústria cerâmica de revestimento é o espinélio preto de cobalto-cromo-ferro-manganês-níquel $(Co,Fe,Mn,Ni)(Cr,Fe,Mn)_2O_4$. Este é um pigmento de grande complexidade na produção, pois se deve controlar a presença de três cátions que apresentam mais de um estado de oxidação. [Lopez, 2001]

Os pigmentos cerâmicos pretos existentes pertencem à família dos espinélios. Para obter um pigmento preto, o íon divalente pode ser cobalto, manganês, níquel, ferro ou cobre. Os íons trivalentes podem ser ferro, cromo, manganês ou alumínio. A seleção de um pigmento preto depende do meio em que o mesmo será usado. Alguns esmaltes atacam o pigmento durante a queima alterando a cor. Em esmaltes contendo óxido de zinco recomenda-se um pigmento preto com óxido de níquel. O pigmento preto de cobre-cromita ($CuCr_2O_4$) é um espinélio adequado para o uso em esmaltes com temperatura de queima abaixo de $1000^{\circ}C$. O espinélio preto de cromo-hematita é barato e adequado para esmaltes sem óxido de zinco, pois o óxido de zinco reage com o mesmo tornando o esmalte marrom. Para esmaltes em que a temperatura de queima é superior a $1000^{\circ}C$, e há presença de óxido de zinco, o espinélio preto cromo-ferro-níquel $(Ni,Fe)(Fe,Cr)_2O_4$ pode ser usado. [Eppler, 1997]

5.3.1.2 Pigmentos a Base de Silicato de Zircônio (Zirconita)

É uma das famílias de pigmentos de maior consumo na indústria cerâmica na atualidade, devido à sua grande estabilidade térmica e química. Podem ser usados em temperaturas de queima de aproximadamente $1200^{\circ}C$.

A rede estrutural do silicato de zircônio (zirconita) é formada por tetraedros de silício $(SiO_4)^{4-}$ unidos por átomos de Zr^{4+} em coordenação octaédrica.[Lopez, 2001] A estrutura tetragonal da zirconita pode acomodar substitucionalmente os cromóforos vanádio, ferro e praseodímio.

Nessa categoria existem três tipos de pigmentos: o pigmento amarelo de praseodímio, o azul de vanádio e o vermelho de ferro; este último é um pigmento em que pequenas partículas de óxido de ferro (hematita) estão encapsuladas pela rede da zirconita sendo o pigmento amarelo de praseodímio o mais produzido. [Lopez, 2001]

Pigmentos a base de zirconita normalmente são adicionados ao esmalte na faixa de 0,1 a 5% em peso, e sua estabilidade durante a queima pode ser afetada pela composição do vidrado. [Earl, 2000]

O pigmento amarelo de zirconita-praseodímio é formado pela calcinação de aproximadamente 5% de óxido de praseodímio (Pr_6O_{11}) com uma mistura estequiométrica de SiO_2 e ZrO_2 (que formam o silicato de zircônio, ZrSiO_4). A estrutura cristalina é o ZrSiO_4 , mas com traços do elemento cromóforo Pr que substitui os íons Zr na rede cristalina. A presença de um pequeno excesso (2-3% em peso) de óxido de zircônio ou de óxido de zinco no esmalte favorece a estabilidade da cor desse pigmento. [Blonski, 1994]

Esses pigmentos têm excelente poder de coloração, podem ser usados em qualquer esmalte cerâmico, mas preferencialmente com opacificantes de silicato de zircônio. São compatíveis com outros pigmentos, particularmente com aqueles a base de zirconita, o que possibilita a mistura entre eles para obtenção de tonalidades diversas.

O pigmento azul de zirconita-vanádio é obtido através da calcinação da mistura de óxido de zircônio, sílica e óxido de vanádio (V_2O_5) na estequiometria do silicato de zircônio e na presença de mineralizadores (catalisadores da reação).

5.3.2 Pigmentos: Critérios de Seleção

Vários fatores devem ser considerados na seleção de um ou mais pigmentos para uma aplicação específica. Dentre esses fatores inclui-se: a capacidade de coloração, a uniformidade da cor requerida, custos, a compatibilidade com os componentes do sistema usado (esmalte, suporte, opacificantes, aditivos), a estabilidade térmica e química durante o processo, bem como o tamanho de partícula requerido. [Eppler, 1987]

5.3.2.1 Condições de Processamento

A maior limitação na seleção de um pigmento cerâmico está nas condições de processamento a qual ele será submetido durante a aplicação e no processo subsequente para a obtenção do produto. Há, no mínimo, cinco maneiras de um pigmento ser adicionado na obtenção

de um produto cerâmico: como parte da massa, como engobe, como uma camada colorida abaixo do esmalte, como um esmalte colorido, ou como uma camada sobre o esmalte.

Se o pigmento for usado no engobe ou como constituinte da massa, ele deve ser estável à temperatura de queima do suporte, que é compreendida geralmente entre 1225 a 1300°C. Além disso, ele deve ser estável à queima quando em contato com o esmalte fundido.

Um pigmento adicionado abaixo do esmalte ou como um esmalte colorido deve ser estável na queima do esmalte que acontece geralmente entre 1000 e 1200°C. Por outro lado, um pigmento aplicado sobre o esmalte deve ser estável somente à temperatura de queima de decoração, geralmente na faixa de 625 a 775°C.

5.3.2.2 Compatibilidade dos Pigmentos com os Componentes do Esmalte

Alguns pigmentos cerâmicos podem reagir com os componentes do esmalte criando outros pigmentos mais estáveis, resultando geralmente em uma alteração da cor.

Apesar dos pigmentos cerâmicos serem feitos de cristais óxidos, como hematita, espínélio ou zirconita (silicato de zircônio), que são estáveis nas temperaturas de queima do esmalte e pouco reativos com o esmalte fundido, algumas reações químicas e/ou dissolução do pigmento no esmalte podem ocorrer. O resultado dessas reações é uma diferença de cor em esmaltes que usam o mesmo pigmento na mesma concentração. Algumas dessas reações são:

- combinação do pigmento com um dos componentes do esmalte para formar um cristal diferente com propriedades ópticas diferentes, resultando em cor diferente;
- extração de um elemento do pigmento (que não está presente no esmalte) para o esmalte, formando de um cristal com cor diferente;
- substituição de um elemento por outro, melhorando a estabilidade do cristal, mas não necessariamente a cor. [Eppler, 1997]

O óxido de zinco presente na frita pode alterar a cor de muitos pigmentos contidos no esmalte. Isto porque muitas das reações discutidas acima envolvem esse óxido e similares, como o óxido de magnésio. A razão é que os íons desses óxidos têm tamanhos iônicos e valência similares a dos íons dos metais de transição (que produzem a maioria das cores nos pigmentos cerâmicos) reagindo com estes e os substituindo na estrutura cristalina. [Eppler, 1997]

Quando ocorrer uma dissolução significativa, deve-se estar atento à distribuição de tamanho de partícula e à concentração do pigmento. Já quando os pigmentos e opacificantes são estáveis, os parâmetros ópticos dos componentes do esmalte podem ser avaliados sem dar atenção

às mudanças da distribuição do tamanho de partícula e à concentração dos pigmentos. [Blonski, 1994]

Assim, na seleção de um pigmento cerâmico deve-se estar atento às reações que podem ocorrer, a fim de selecionar somente aqueles inertes frente ao esmalte usado.

5.3.3 Pigmentos: Tamanho de Partícula

O tamanho de partícula da maioria dos pigmentos calcinados está na faixa de 1 a 10 μm , com nenhum resíduo na peneira de malha 325 (45 μm). A determinação de uma distribuição de tamanho de partícula adequada deve levar em consideração a dissolução e aglomeração das partículas. O pigmento mais fino nem sempre apresentará os melhores resultados [Eppler, 1987].

A tendência de um pigmento se dissolver num esmalte fundido durante a produção de um revestimento é função da área superficial do pigmento por unidade de volume exposto no esmalte, que é inversamente proporcional ao tamanho de partícula. Então, quanto mais fino o pigmento, maior a tendência deste se dissolver no esmalte. A dissolução é um problema particular em pigmentos contendo cobalto e os sulfoselenetos de cádmio. Ela é observável principalmente em pigmentos em que o cromóforo em solução apresenta cor diferente da cor que este apresenta quando está no pigmento. [Eppler, 1987]

A aglomeração do pigmento, que evita a dispersão do mesmo no esmalte, é também função da área superficial do pigmento por unidade de volume e, então, inversamente proporcional ao tamanho de partícula. Por outro lado, o tamanho das partículas maiores do pigmento deve ser limitado para evitar que as partículas proporcionem uma superfície irregular ao esmalte. A regra é que o maior tamanho de partícula do pigmento deve ser menor do que 1/10 da espessura da camada de esmalte. Para esmaltes convencionais, isto significa aproximadamente 20 μm . [Eppler, 1987]

Outro efeito a ser levado em consideração é o aumento do espalhamento da luz com a diminuição do tamanho de partícula que faz com que haja uma desaturação do pigmento. Partículas mais finas são obtidas pela moagem do pigmento durante a preparação do esmalte. Alguns pigmentos podem perder intensidade quando são moídos, pois a moagem pode expor a superfície do pigmento que não havia reagido durante o processo de obtenção do mesmo. Todos pigmentos de silicatos de zircônio e zircônia são sujeitos a essa perda de intensidade de cor. [Eppler, 1987]

Portanto, o tamanho de partícula do pigmento deve ser fino o suficiente para que as partículas não sejam visíveis na camada de esmalte e se tenha uma dispersão adequada. Entretanto, partículas excessivamente finas aumentam a solubilidade do pigmento no esmalte e dificultam sua dispersão. [Eppler, 1987]

5.4 OPACIFICANTES

É importante ressaltar que num sistema óptico multicomponente deve-se considerar todos os componentes. Normalmente maior ênfase é dada ao pigmento, enquanto que na realidade os outros elementos ópticos do sistema (opacificantes e precipitados deste) são de igual importância na determinação das propriedades ópticas do esmalte. [Blonski, 1994]

A opacificação de esmaltes tem como objetivo esconder a cor do suporte e suas eventuais impurezas. Os esmaltes opacos possibilitam uma maior opção de escolha de matérias-primas para o suporte, o que torna o processo economicamente mais interessante. Os esmaltes coloridos são também opacificados a fim de se obter maior uniformidade cromática.

A opacificação é atribuída à presença de numerosos e bem distribuídos cristais com aproximadamente o tamanho do comprimento de onda da luz incidente, cerca de 0,5 – 1 μm . Segundo a natureza da fase dispersa e o modo que esta se desenvolve, pode-se ter a opacificação do esmalte das seguintes formas [Stefanov, 1988]:

1. O opacificante finamente disperso (que permanece insolúvel na queima) é introduzido à frita ou ao esmalte cru durante a moagem; obtendo-se assim uma suspensão de partículas finas e insolúveis na matriz vítrea. A maioria de opacificantes pertence a este grupo, exemplos típicos são: óxido de estanho, óxido de zircônio, óxido de cério e silicato de zircônio ou zirconita (nos esmaltes crus).
2. O opacificante se dissolve completamente ou parcialmente na fusão da frita e cristaliza durante a queima ou no resfriamento, na sua forma original ou como parte de qualquer composto novo. Óxido de titânio, silicato de zircônio (no esmalte fritado), arseniatos, antimoniatos, etc, têm um comportamento similar.
3. Alguns opacificantes produzem processos de liquefação (separação de fase) na fase vítrea do esmalte, fenômeno este que recentemente tem recebido maior atenção. Os mesmos fenômenos de liquefação podem causar processos de opacificação ou cristalização. No segundo caso, trata-se de esmaltes vítreos-cristalinos (Sital). A temperaturas elevadas,

pode-se verificar uma dissolução parcial ou total dos componentes individuais do esmalte, na qual o sucessivo resfriamento causa uma separação de fase. Isso é verificado sempre em esmaltes contendo boro, cálcio e zinco, e produz emulsões brancas de borato de cálcio, borato de zinco, etc.

4. A opacificação pode também resultar da presença de bolhas de gás distribuídas uniformemente no esmalte. Todavia esse processo é de difícil controle e de realização prática na indústria.

O modo mais freqüente de opacificar um esmalte consiste em adicionar fases cristalinas com alto índice de refração e finamente dispersas, por exemplo: cristais de compostos a base de estanho, zirconita ou titânio. Usa-se também, mas com menor freqüência, o óxido de cério, fluoretos e compostos de arsênio, de antimônio e de fósforo. A opacificação depende da diferença entre o índice de refração das partículas dispersas e da matriz ou fase vítrea do esmalte. Os índices de refração da fase vítrea variam de 1,5 a 1,6. Já os dos opacificantes mais usados são mostrados na **Tabela 5**. [Stefanov, 1988]

TABELA 5 - Índice de Refração dos Opacificantes mais usados. [Stefanov, 1988]

Opacificantes	Índice de Refração
Óxido de estanho SnO_2	2,04
Óxido de cério CeO_2	2,33
Óxido de zircônio ZrO_2	2,20
Silicato de zircônio ZrSiO_4	1,94
Óxido de titânio TiO_2	2,52
Óxido de titânio TiO_2 rutilo	2,76
Titanato(esfena) $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$	1,90
Fluoreto de sódio NaF	1,32
Fluoreto de cálcio	1,43
Ar	1,00

No caso de opacificantes, a habilidade de espalhar luz é um dos aspectos mais importantes e está diretamente relacionada ao seu tamanho de partícula. Se as partículas espalham luz eficientemente, os filmes que as contém terão alta refletividade e exibirão bom cobrimento. A titânia usada em tintas e aplicações plásticas é normalmente produzida na faixa de tamanho de 0,15 – 0,20 μm . A razão para essa faixa de tamanho é que nela as partículas de titânia espalham cerca de cinco vezes mais a luz do que em outros tamanhos. O tamanho de partícula que produz espalhamento máximo é função do índice de refração da partícula. [Blonski, 1994]

Para determinar o tamanho de partícula que produzirá o espalhamento máximo, costuma-se usar a teoria de espalhamento Mie, que é a solução das equações de Maxwell para ondas eletromagnéticas. Os parâmetros de entrada para o cálculo são os índices de refração real e imaginário, o tamanho médio de partícula e o índice de refração relativo do opacificante usado. Os resultados são em termos de absorção e espalhamento. [Blonski, 1994]

Portanto, as características dos opacificantes (fração volumétrica, distribuição de tamanho de partícula, índice de refração, etc) devem também ser controlados, a fim de se evitar variações no espalhamento da luz e, conseqüentemente na cor dos esmaltes cerâmicos.

6 METODOLOGIA

O foco desse trabalho é avaliar a predição da cor de esmaltes coloridos obtidos a partir da mistura de pigmentos e opacificante mediante a utilização do modelo de Kubela-Munk. No entanto, é de extrema importância a seleção das matérias-primas que constituem o esmalte, visto que, possíveis interações entre o pigmento e o opacificante (ou mesmo a dissolução destes no esmalte) podem interferir na cor e, conseqüentemente, prejudicar a avaliação do comportamento do modelo usado na predição. Também é de grande importância a caracterização das matérias-primas para avaliação do comportamento óptico das mesmas no esmaltes.

Esse capítulo tem por objetivo descrever as matérias-primas selecionadas na obtenção dos esmaltes pigmentados, bem como as técnicas utilizadas para sua caracterização. São também apresentados os estudos preliminares realizados para definir a metodologia a ser empregada na obtenção dos corpos de prova, assim como os critérios estabelecidos para a definição das formulações dos esmaltes. É apresentada ainda nesse capítulo a metodologia empregada para a avaliação da influência da distribuição do tamanho de partícula dos pigmentos e opacificante, e da temperatura de queima dos esmaltes na cor dos vidrados obtidos.

6.1 SELEÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS QUE COMPOEM O ESMALTE

As matérias primas utilizadas para a realização do trabalho foram fornecidas pela empresa **Ferro Enamel do Brasil LTDA** de Criciúma-SC. A preparação dos esmaltes foi realizada na infra-estrutura da referida empresa.

A caracterização das matérias-primas e dos esmaltes foi realizada na **Università di Modena e Reggio Emilia** em Modena-Italia, durante o período de permanência para realização do doutorado sanduíche nessa universidade.

6.1.1 Frita

A frita é o principal constituinte do esmalte. Dependendo das características da mesma, o esmalte pode ser opaco, transparente ou mate. A frita utilizada para obtenção dos esmaltes avaliados nesse trabalho foi uma frita opaca para revestimentos de monoqueima (com óxido de zircônio), cuja composição química é apresentada na **Tabela 6**.

Em fritas opacas com a presença de óxido de zircônio a opacidade é obtida através da precipitação do silicato de zircônio (ZrSiO_4) a partir da reação do óxido de zircônio (ZrO_2) e

sílica (SiO_2) durante a queima. Os cristais de silicato de zircônio resultantes ($<1,0 \mu\text{m}$) têm um índice de refração significativamente alto (1,94) comparado com o da matriz vítrea (1,50) e, provocam, então, um espalhamento efetivo da luz. [Earl, 2000]

Segundo Blonski (1994) fritas que contém em sua composição óxido de zircônio e, por consequência apresentam o fenômeno de cristalização da zirconita durante a queima são adequadas para a avaliação das propriedades ópticas de pigmentos e opacificantes de silicato de zircônio, pois evitam a dissolução desses no esmalte.

TABELA 6 - Composição química da frita opaca usada como base para o esmalte.

Óxido	Quantidade (% peso)
SiO_2	56,00
B_2O_3	5,65
Al_2O_3	5,07
MgO	3,40
K_2O	3,40
CaO	9,40
F_2O_3	0,08
ZnO	9,60
Zr_2O	7,40

6.1.2 Pigmentos

Pigmentos de silicato de zircônio (ZrSiO_4) ou zirconita dopada são os pigmentos cerâmicos mais estáveis a temperatura de queima de até 1200°C . A estrutura tetragonal do ZrSiO_4 pode acomodar vanádio, ferro, e praseodímio substitucionalmente, e sua alta estabilidade térmica e química o faz ideal para o uso em esmaltes cerâmicos. [Ocaña,1998]

O amplo uso de pigmentos de zirconita em esmaltes cerâmicos se deve a sua estabilidade. Mas a possibilidade de dissolução desses pigmentos em alguns sistemas de esmaltes já foi constatada. [Bloski, 1994]

Quatro pigmentos comerciais (micronizados) foram usados para obtenção de esmaltes pigmentados, três do sistema triaxial zirconita e um espinélio (**Tabela 7**).

A seleção desses pigmentos foi baseada na ampla utilização industrial dos mesmos e na estabilidade térmica apresentada nas condições de queima a serem utilizados.

TABELA 7 - Pigmentos selecionados para coloração dos esmaltes.

Cor	Estrutura Pigmento
Azul	Zirconita $(Zr,V)SiO_4$
Amarelo	Zirconita $(Zr,Pr)SiO_4$
Vermelho	Zirconita $ZrSiO_4-Fe_2O_3$
Preto	Espinélio $(Ni,Fe)(Fe,Cr)_2O_4$

6.1.3 Opacificante

O opacificante mais usado atualmente na indústria cerâmica é o silicato de zircônio micronizado. Blonski (1994) demonstrou que o opacificante silicato de zircônio com tamanho de partícula muito pequeno (micronizado), além de atuar como bom opacificante, aumenta a estabilidade de pigmentos à base de zirconita.

O fato de a frita utilizada conter óxido de zircônio e a maioria dos pigmentos selecionados serem a base de zirconita, fortaleceu a escolha do silicato de zircônio micronizado como o opacificante a ser adicionado aos esmaltes pigmentados.

6.1.4 Esmalte Base

Os esmaltes pigmentados avaliados nesse trabalho foram obtidos a partir da adição de quantidades variadas de pigmento e opacificante numa formulação padrão de esmalte para monoqueima (usada industrialmente) que aqui é chamada de esmalte base. O esmalte base foi obtido pela moagem a úmido em moinhos de bolas (laboratório) a partir da seguinte formulação: 92% da frita opaca, 8% de caulim, 50% de água, 0,15% de CMC (carboximetil-celulose) e 0,10%

de TPF (tripolifosfato de sódio). O tempo de moagem foi de 30 minutos para uma carga de moagem de 300g.

O caulim é usado como agente suspensor da barbotina de esmalte. O CMC é um aditivo que, em solução aquosa aumenta a viscosidade e melhora as propriedades ligantes da suspensão. O TPF utilizado em solução aquosa como agente defloculante.

Após a moagem, a densidade, a viscosidade e o resíduo dos esmaltes foram controlados e, quando se fez necessário foi ajustado aos valores adequados para sua aplicação.

A aplicação dos esmaltes foi realizada a binil sobre suportes de monoqueima previamente engobados.

O esmalte base, bem como os esmaltes pigmentados analisados nesse trabalho, foram submetidos à queima em forno a rolos semi-industrial (Solar Impianti) à temperatura máxima de queima de 1175 ± 10 °C. O ciclo de queima foi de 40 minutos, conforme mostra a **Figura 24**.

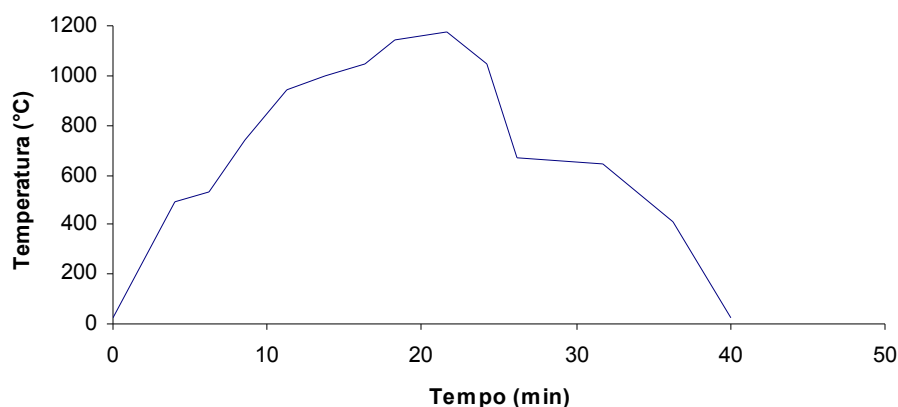


FIGURA 24 -Ciclo de queima característico do esmalte base e demais esmaltes pigmentados analisados no trabalho.

6.2 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS E DO ESMALTE BASE

6.2.1 Análise Química dos Pigmentos e dos Opacificante

A análise química dos pigmentos e do opacificante utilizado (**Tabela 8**) foi realizada por via úmida, através da técnica de espectroscopia de emissão a plasma, exceto para o pigmento preto que foi determinada por espectroscopia por fluorescência de Raios X. A espectroscopia

estuda a absorção, emissão ou a fluorescência de átomos ou íons elementares através da interação entre a energia radiante e matéria (átomos, moléculas, cristais). Na espectroscopia de emissão por plasma o argônio (gás altamente ionizado) proporciona maior excitação dos átomos com possibilidade de analisar elementos como Si, Zr, B, P, As, V, Cd, difíceis de serem detectados com outras técnicas. O material em solução é introduzido num nebulizador através de uma bomba peristáltica para atingir o plasma com um fluxo de 1 ml/min. As soluções são obtidas através da fusão em cadinho de platina da amostra com LiBO_2 e sucessiva dissolução em HNO_3 ou HCl ou mistura entre ambos. Já a espectrometria por fluorescência de Raios-X (FRX) é uma técnica instrumental de análise que identifica a presença e a concentração de vários elementos pela medida de radiação secundária (fluorescência) emitida por um material excitado por uma fonte de Raios-X.

TABELA 8 - Análise química dos pigmentos e do opacificante selecionados.

Pigmento	% SiO_2	% V_2O_5	% Pr_6O_{11}	%NiO	% Fe_2O_3	% Cr_2O_3	% ZrO_2	Total
Amarelo Pr	30,86	-	5,26	-	-	-	48,61	84,74
Azul V	30,88	2,15	-	-	-	-	43,92	76,96
Vermelho Fe_2O_3	23,32	-	-	-	19,29	-	40,14	82,76
Preto (Ni-Fe-Cr)	5,60	-	-	31,68	31,52	30,32	-	99,12
Opacificante	29,87	-	-	-	-	-	46,34	76,21

6.2.2 Densidade Aparente

As densidades dos pigmentos e do opacificante foram medidas com um picnômetro a Hélio. O funcionamento do instrumento é baseado no princípio de Arquimedes do deslocamento de volume de um fluido provocado por um sólido. No caso o fluido é um gás inerte constituído de uma molécula muito pequena, He, que é capaz de se infiltrar em póros de cerca de 1\AA . A medida consiste em determinar a diferença de pressão numa câmara quando esta está vazia e quando contém o material a ser analisado, pois o volume de gás deslocado provocado pela presença do material equivale ao volume real ocupado pelo mesmo. Desta diferença de pressão se obtém o volume real que o material ocupa no interior da câmara e determina-se sua densidade. Os valores medidos são apresentados na **Tabela 9**. O erro relativo não é superior a 0,5%.

TABELA 9 - Densidade aparente dos pigmentos e do opacificante usados.

Pigmento	Densidade g/cm^3
Amarelo Pr	$4,7023 \pm 0,0007$
Azul V	$4,5878 \pm 0,0017$

Vermelho Fe_2O_3	$4,6698 \pm 0,0029$
Preto (Ni-Fe-Cr)	$5,4085 \pm 0,0079$
Opacificante	$4,5718 \pm 0,0015$

6.2.3 Análise Mineralógica

Para a análise mineralógica das matérias-primas e dos esmaltes utilizou-se a técnica de difração de Raios-X. Nesta técnica, um feixe de Raios-X de comprimento de onda conhecido incide sobre a amostra e é difratado pelo reticulado de átomos dos cristais presentes nesta amostra. O sinal do feixe difratado é coletado por um detector que registra o ângulo (θ) entre o plano atômico e os feixes incidente e difratado. Como resultado, é gerado um gráfico de intensidade de sinal (indicada em contagem por segundo: c.p.s) versus 2θ , denominado difratograma. Nesse gráfico, a posição dos picos está relacionada com as distâncias interplanares, ou seja, com os parâmetros da célula unitária do cristal. Através de um conjunto destes parâmetros é possível identificar a fase cristalina presente na amostra.

Na utilização dessa técnica para análise de esmaltes cerâmicos e fritas, além da identificação das fases cristalinas presentes, pode-se constatar a presença de fase vítrea (amorfa). A estrutura cristalina está associada a picos estreitos com ângulo de difração definido, enquanto que uma estrutura vítrea provoca o espalhamento do feixe, resultando em um halo (elevação da linha de base do difratograma em um intervalo de ângulos). Desta forma, um material contendo cristais em uma matriz vítrea apresenta sobreposição dos picos característicos da fase cristalina e um halo difuso relativo a fase amorfa.

As análises de difração de Raios X foram realizadas nas matérias-primas do esmalte (frita, pigmentos e opacificantes) e nos esmaltes após a queima (todos na forma de pó). No caso da frita e dos esmaltes, os mesmos foram moídos até obterem uma granulometria inferior a $20 \mu\text{m}$. A medida foi conduzida no intervalo de 2θ entre 10 e 80° num difratômetro Phillips PW 1877 com radiação $\text{CuK}\alpha$ e filtro de níquel. A identificação das fases cristalinas foi feita mediante confronto dos dados experimentais com os da literatura (Joint Committee on Powder Diffraction Standards -JCPDS).

6.2.3.1 Frita

O difratograma de Raios X da frita opaca (usada como principal constituinte do esmalte base) é apresentado na **Figura 25**. Observa-se que a mesma apresenta um difratograma característico de material vítreo, isto é, formado somente por um halo, sem picos associados à

presença de fases cristalinas. A forma e a posição do halo fornecem informações sobre o grau de ordenamento da fase vítrea (amorfa). Nota-se que o halo tende para um valor angular próximo ao pico principal da sílica, mostrando que a fase vítrea possui algum ordenamento de curto alcance, tendendo a se organizar nesta fase cristalina.

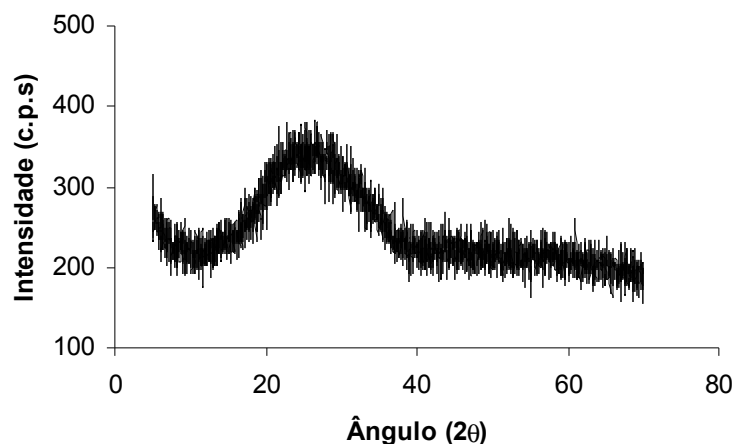


FIGURA 25 -Análise de difração de Raios X da frita opaca (constituente principal do esmalte base).

6.2.3.2 Pigmentos e Opacificante

As análises de difração de Raios X do opacificante e dos pigmentos usados na obtenção dos esmaltes pigmentados são apresentados na sequência (**Figuras 26, 27, 28, 29 e 30**). Para os pigmentos a base de zirconita os difratogramas de Raios X são praticamente idênticos ao difratograma do opacificante silicato de zircônio micronizado. Isto porque esses pigmentos são obtidos mediante a dopagem do silicato de zircônio com elementos cromóforos através do mecanismo de dissolução sólida substitucional, garantindo a permanência da fase silicato de zircônio. Nota-se em alguns casos vestígios de sílica e óxido de zircônio, provavelmente decorrente de uma reação incompleta destes no processo de síntese dos pigmentos. No caso do pigmento vermelho $\text{ZrSiO}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (**Figura 29**) observa-se a presença de picos referentes à fase cristalina hematita, correspondentes a hematita encapsulada pela zirconita na síntese desse pigmento.

Já o pigmento preto a base da estrutura espinélio apresenta um difratograma bem distinto dos demais (**Figura 30**), com a presença das fases cristalinas cromita e nichromite que fazem parte da solução sólida desse pigmento.

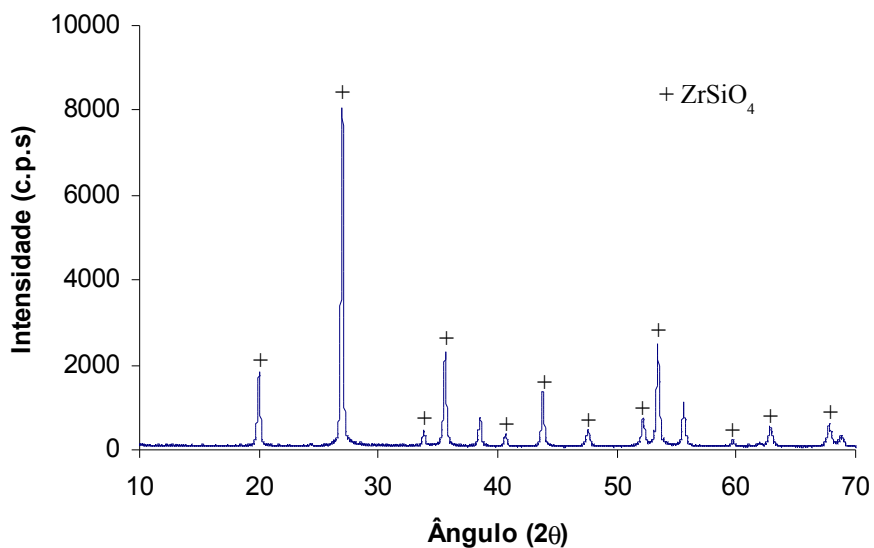


FIGURA 26 -Análise de difração de Raios X do opacificante silicato de zircônio micronizado (ZrSiO_4) utilizado nos esmaltes coloridos.

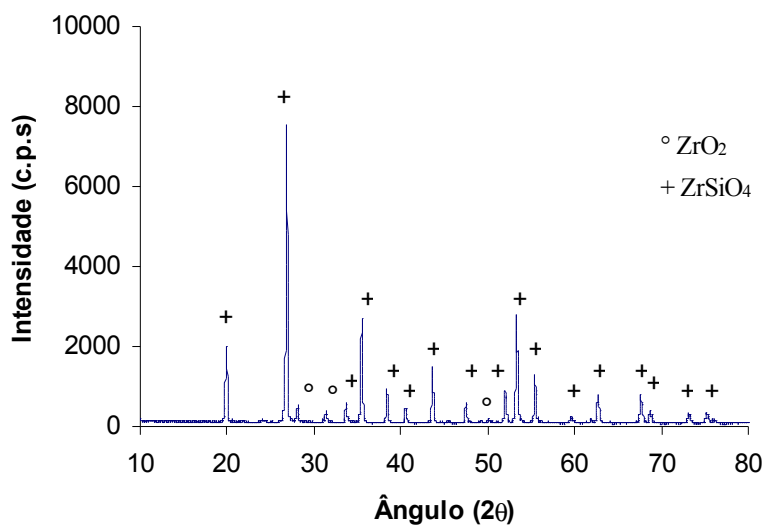


FIGURA 27 -Análise de difração de Raios X do pigmento amarelo zirconita-praseodímio, $(\text{Zr, Pr})\text{SiO}_4$.

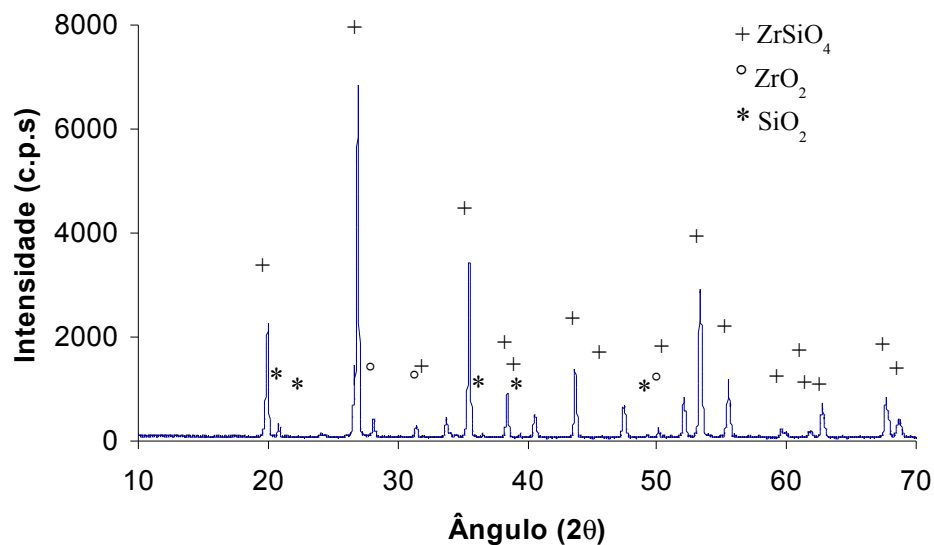


FIGURA 28 -Análise de difração de Raios X do pigmento azul de zirconita-vanádio, $(\text{Zr, V})\text{SiO}_4$.

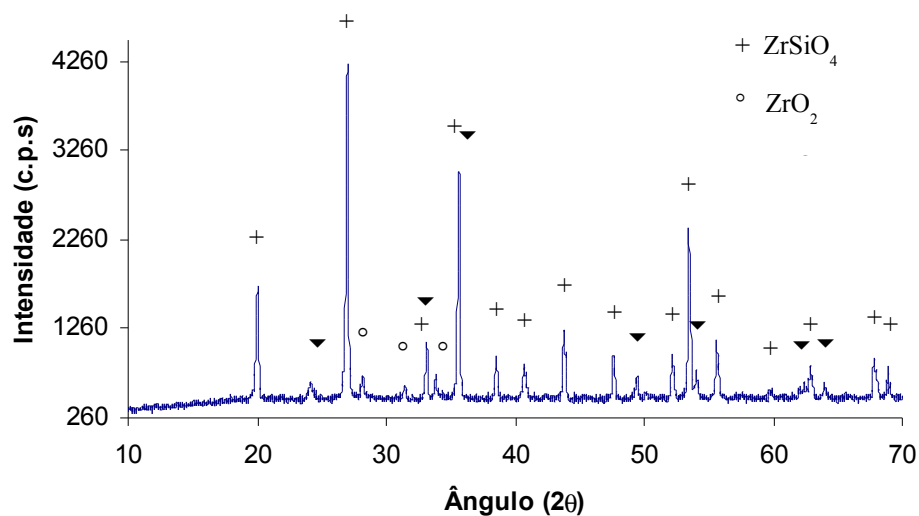


FIGURA 29 -Análise de difração de Raios X do pigmento vermelho de zirconita-hematita, $(\text{ZrSiO}_4\text{-Fe}_2\text{O}_4)$.

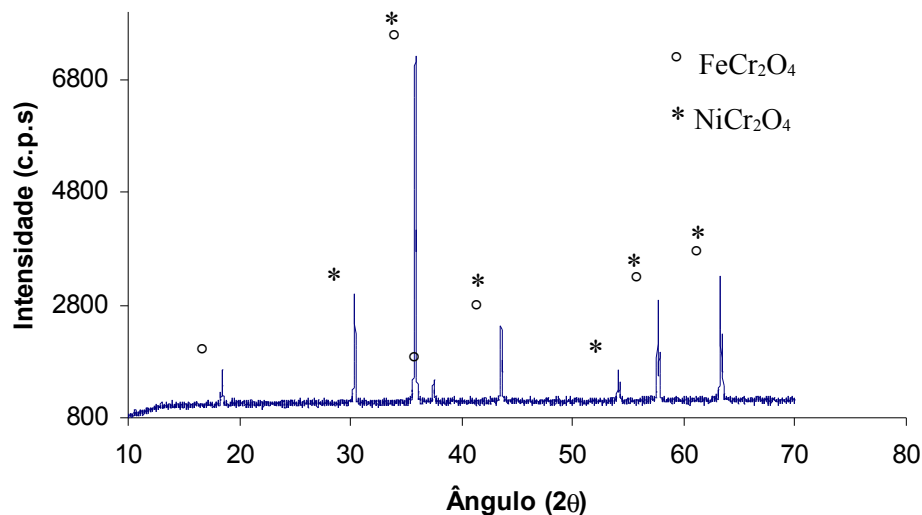


FIGURA 30 -Análise de difração de Raios X do pigmento preto espinélio – Ni-Fe-Cr.

6.2.3.3 Esmalte Base

Após a queima, a frita opaca contida no esmalte base apresenta o fenômeno de cristalização, como mostra a análise de difração de Raios X da **Figura 31**. Esta análise difratométrica foi realizada em uma amostra do esmalte base (após a queima) na forma de pó. A fase cristalina trata-se de silicato de zircônio (zirconita) formado a partir dos óxidos de zircônio e sílica presentes na frita. É esta fase que confere opacidade ao esmalte base, pois possui um índice de refração significativamente maior do que a fase vítrea.

Segundo Blonsk (1994) este esmalte é adequado para a medição das propriedades ópticas dos pigmentos e opacificante a base de zirconita, pois a dissolução dos mesmos no esmalte durante a queima é significativamente reduzida.

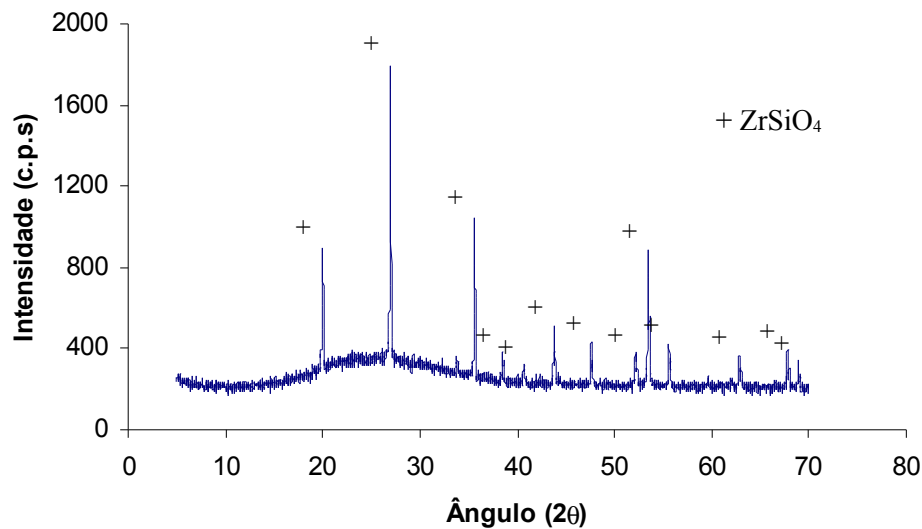


FIGURA 31 -Análise de difração de Raios X do esmalte base após a queima.

6.2.4 Análise Microestrutural

O esmalte base e as matérias-primas que o constituem tiveram sua microestrutura visualizada através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esta técnica permite obter informações sobre a morfologia, tamanho e distribuição dos cristais e no caso do esmalte também dos poros presentes no mesmo. Foi utilizado um microscópio Philips, modelo XL 40 com filamento de tungstênio. Na preparação dos pigmentos para a análise por MEV estes por serem pós foram aderidos como tal em suportes próprios para a análise e metalizados com uma liga de Au/Pd para obter uma superfície perfeitamente condutora.

Os pigmentos usados apresentaram morfologia e tamanho de partículas diferentes, como mostra a **Figuras 32**.

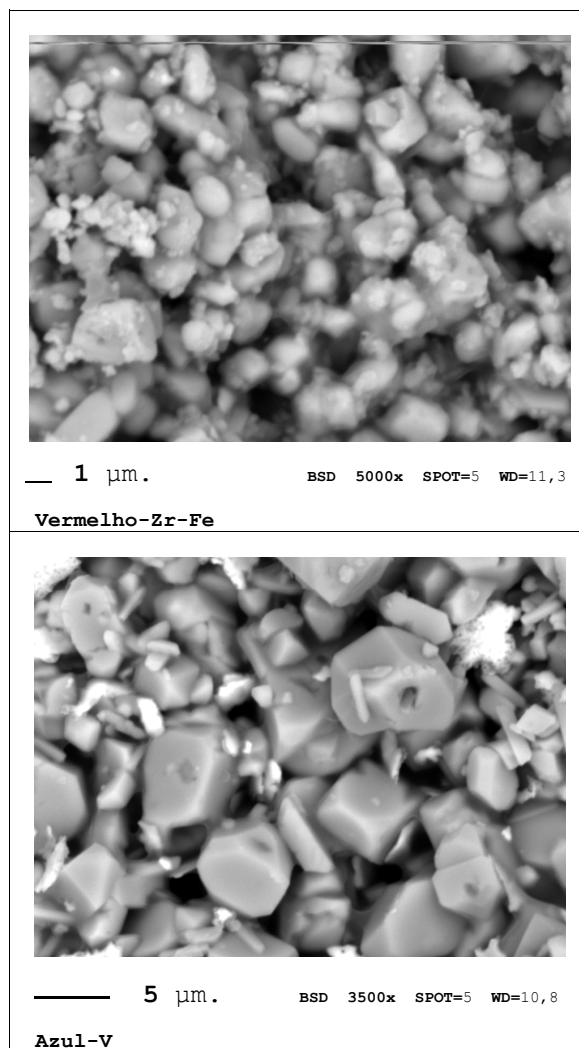


FIGURA 32 -Análise microestrutural dos pigmentos obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Já a preparação do esmalte base para a análise microestrutural seguiu as seguintes etapas: corte, embutimento em resina, lixamento e polimento em pasta de diamante e metalização.

A **Figura 33** mostra a microestrutura do vidrado obtido através da queima do esmalte base. Observa-se a presença de inúmeros cristais de silicato de zircônio na forma de agulhas. São esses cristais ($< 3 \mu\text{m}$) formados durante a queima do esmalte os responsáveis pela opacificação do mesmo.

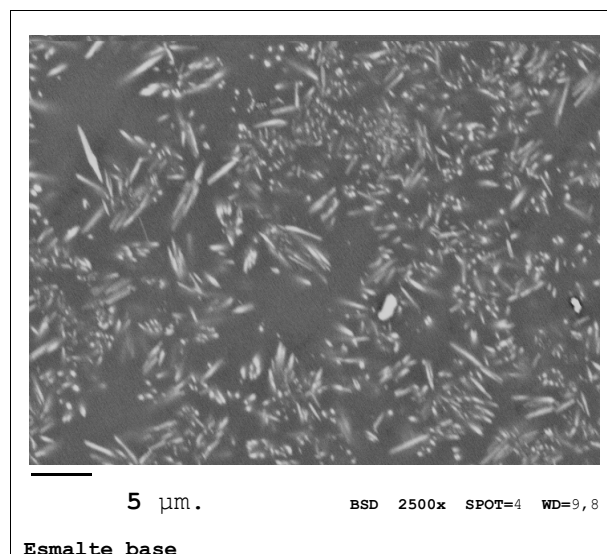


FIGURA 33 -Análise microestrutural do esmalte base após a queima (cristais de silicato de zircônio) obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

6.2.5 Análise Térmica

A análise térmica diferencial (ATD) consiste na medida da diferença de temperatura que pode existir entre uma substância e outra de referência ou inerte, quando ambas são submetidas a um aquecimento ou resfriamento controlado. Mudanças de temperatura na amostra são devido a transições ou a reações entálpicas exotérmicas ou endotérmicas tais como: mudança de fase, fusão, reações de desidratação, reações de decomposição, destruição da rede cristalina e outras reações químicas.

A natureza dos picos (endotérmicos ou exotérmicos) e das temperaturas nas quais as reações ocorrem indicam os possíveis minerais ou as transformações sofridas por eles.

A caracterização térmica da frita e do esmalte base foi feita em um equipamento de análise térmica diferencial (ATD) Netzsch, modelo 404. Os cadinhos de platina com cerca de 30 mg de esmalte em pó (granulometria em torno a 10 μm) foram submetidos a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 1400°C.

A análise térmica da frita opaca usada como principal constituinte do esmalte base é mostrada na **Figura 34**. Num esmalte finamente moído, o silicato de zircônio começa a cristalizar num estado de pré-aquecimento e chega ao seu máximo índice de cristalização no intervalo de temperatura de 800-1000°C [Stefanov, 1988]. Na **Figura 34** observa-se que a cristalização da

fase silicato de zircônio começa em torno de 750°C, tendo seu máximo índice de cristalização no intervalo de 900 a 1000°C. A fusão da mesma ocorre em torno de 1120°C.

Já a análise térmica do esmalte base é mostrada na **Figura 35**. Entre 450-650°C ocorre a desidroxilação do mineral argiloso (caulim) presente na fórmula de moagem do esmalte. Essa reação corresponde ao pico endotérmico situado a 520°C. Entre 850-1000°C se observa a reação exotérmica referente à cristalização do silicato de zircônio a partir do óxido de zircônio e sílica ambos presentes na frita opaca utilizada. A fusão do esmalte (evento endotérmico) acontece em torno de 1120°C.

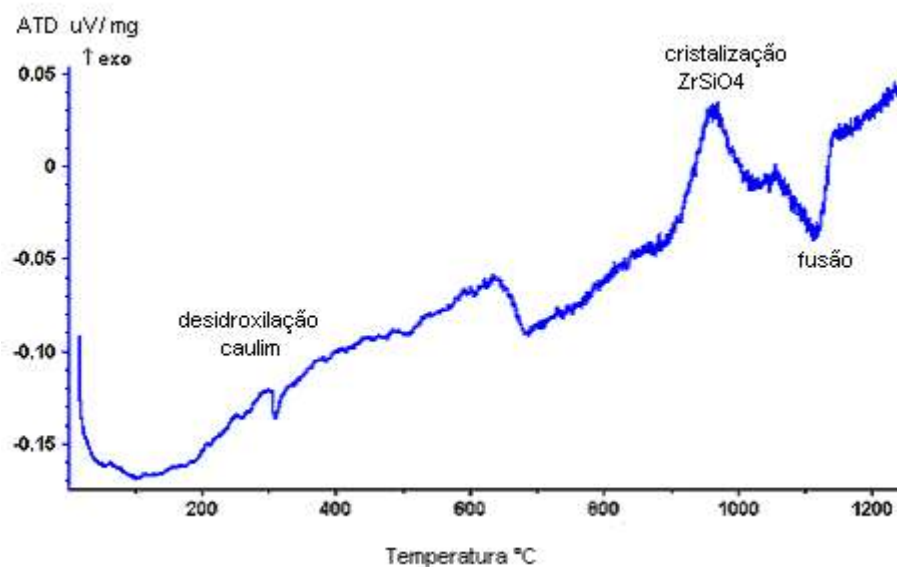


FIGURA 34 -Análise térmica diferencial (ATD) da frita opaca usada no esmalte base.

As **Figuras 36, 37, 38 e 39** mostram as análises térmicas dos esmaltes contendo os quatro pigmentos avaliados. Observa-se o mesmo comportamento em ambos (formação da fase silicato de zircônio no intervalo de 800 a 1000°C), sem a presença de reação característica de formação de nova fase cristalina, mostrando que esses pigmentos são estáveis até 1200°C e, portanto, nas condições de queima os quais são submetidos.

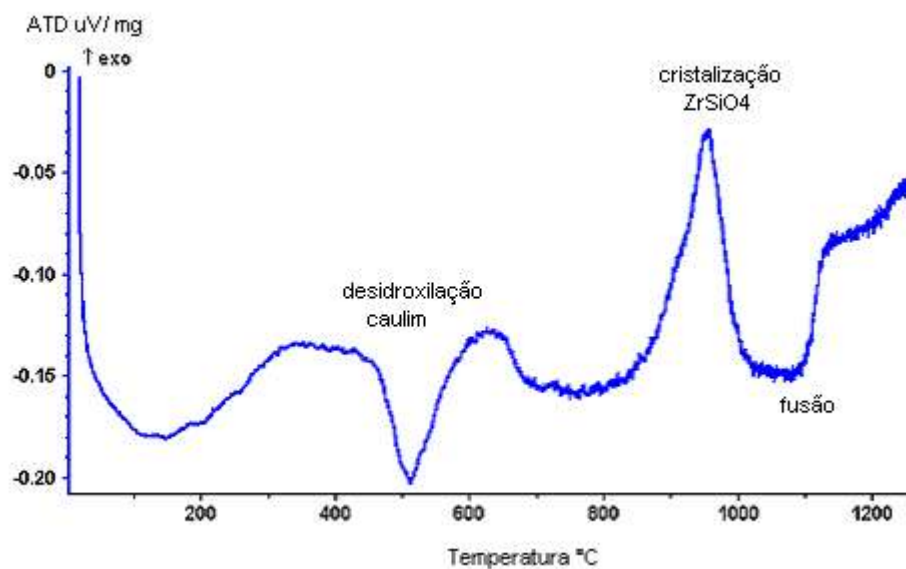


FIGURA 35 -Análise térmica diferencial (ATD) do esmalte base.

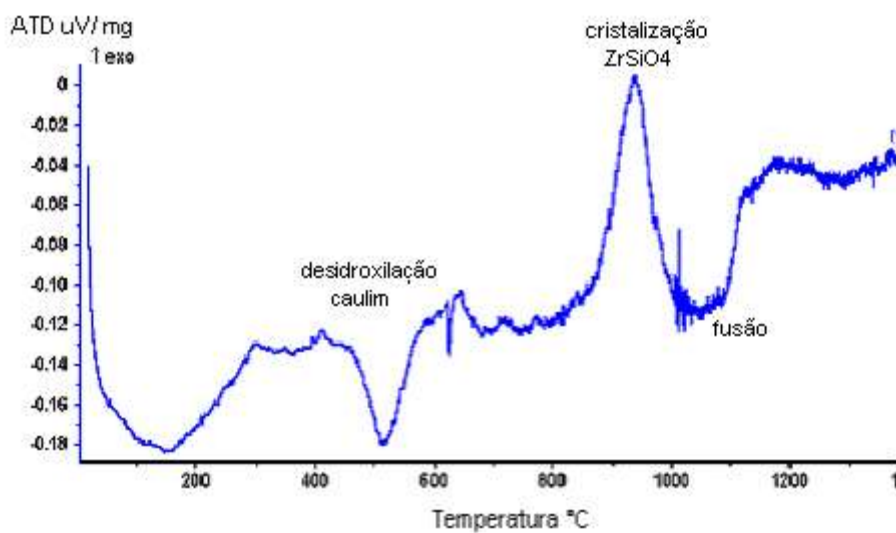


FIGURA 36 -Análise térmica diferencial (ATD) do esmalte base contendo 5% de pigmento amarelo de zirconita-praseodímio.

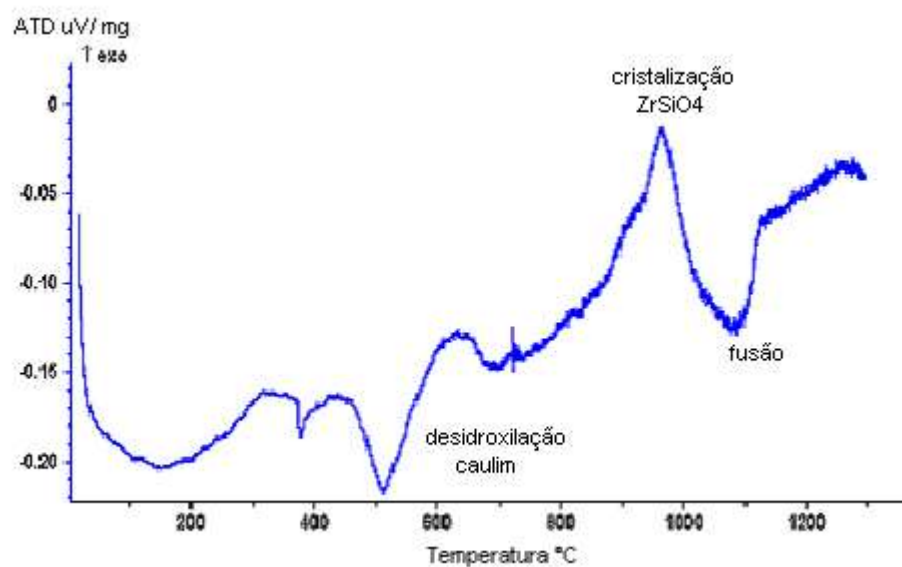


FIGURA 37 - Análise térmica diferencial (ATD) do esmalte base contendo 5% do pigmento azul de zirconita-vanádio.

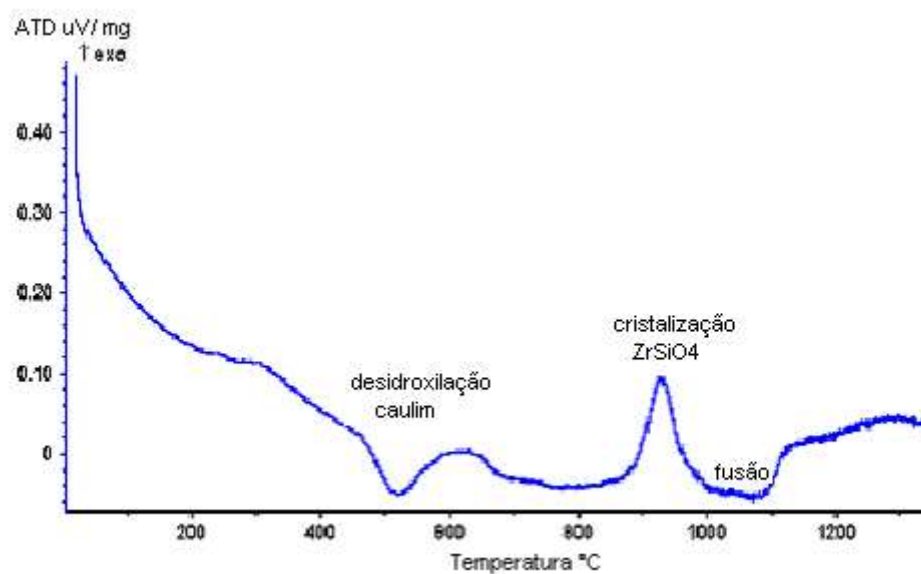


FIGURA 38 -Análise térmica diferencial (ATD) do esmalte base contendo 5% do pigmento vermelho de zirconita- Fe_2O_3 .

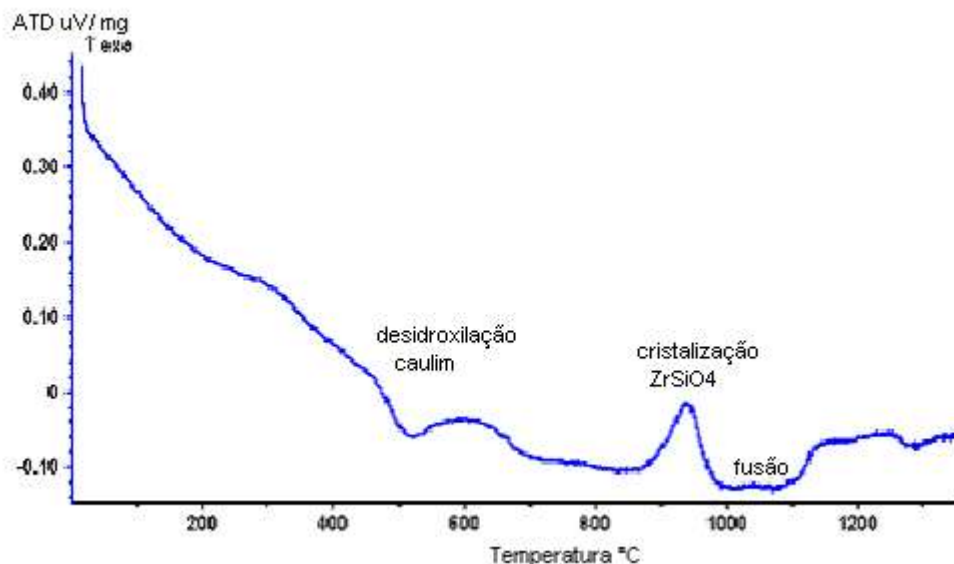


FIGURA 39 -Análise térmica diferencial (ATD) do esmalte base contendo 5% do pigmento preto espinélio de Cr-Ni-Fe.

6.2.6 Distribuição do Tamanho de Partículas

A distribuição do tamanho de partículas dos pigmentos e do opacificante usados no esmalte é de fundamental importância na determinação de suas propriedades ópticas. No caso dos opacificantes, a habilidade de espalhar a luz é um dos aspectos mais importantes e está diretamente relacionada ao tamanho de partícula.

Em geral, os pigmentos cerâmicos utilizados industrialmente possuem tamanho de partícula entre 1-10 μm . Já o opacificante silicato de zircônio pode ser encontrado no comércio em três diferentes faixas de tamanho de partícula: silicato de zircônio micronizado ($\approx 1\mu\text{m}$); silicato de zircônio na forma de farinha (granulometria maior) e o silicato de zircônio na forma de areia.[SACMI, 2001]

A técnica utilizada para determinar a distribuição de tamanho das partículas dos pigmentos e opacificante foi a difração a laser. Essa técnica se baseia na medida da distribuição da intensidade luminosa difusa a baixo ângulo das partículas suspensas num líquido que passa em frente a um feixe de laser. O líquido usado para a dispersão não deve solubilizar as partículas nele suspensas para não alterar a dimensão dos grãos. A suspensão é mantida em agitação e succionada por uma bomba até a câmera de medida. A distribuição granulométrica é obtida considerando a perda da luminosidade do feixe quando este incide sobre partículas de forma aproximadamente esférica e é determinado em % volume automaticamente.

O instrumento empregado para a determinação da distribuição granulométrica dos pigmentos e do opacificante foi um Granulômetro Laser Fritsch, modelo Analyzette 22 e o líquido usado para a dispersão foi água destilada.

A **Tabela 10** mostra os valores referentes à distribuição do tamanho de partícula dos pigmentos e do opacificante usados neste trabalho. As curvas granulométricas estão em anexo.

TABELA 10 - Distribuição do tamanho de partícula (% em peso) dos pigmentos e do opacificante silicato de zircônio.

Silicato de Zircônio	100% das partículas abaixo de	6,58 (μm)
Micronizado	Tamanho médio de partícula	1,08 (μm)
Pigmento Amarelo-Pr	100% das partículas abaixo de	16,64 (μm)
(Zr,Pr)SiO₄	Tamanho médio de partícula	3,18 (μm)
Pigmento Azul-V	100% das partículas abaixo de	47,29 (μm)
(Zr,V)SiO₄	Tamanho médio de partícula	9,43 (μm)
Pigmento Preto	100% das partículas abaixo de	13,74 (μm)
(Ni,Fe)(Fe,Cr)₂O₄	Tamanho médio de partícula	2,03 (μm)
Pigmento Vermelho	100% das partículas abaixo de	16,49 (μm)
ZrSiO₄-Fe₂O₃	Tamanho médio de partícula	2,76 (μm)

6.3 ESTUDOS PRELIMINARES

A função de Kubelka-Munk simplificada (**Equação 25**), considera que a espessura da camada do meio que está absorvendo e espalhando a luz seja tão espessa que a reflectância do fundo não influencie na cor final do produto.

Nos revestimentos cerâmicos esmaltados, uma camada de esmalte de espessura em torno de 0,6 mm é aplicada sobre um suporte, geralmente engobado. Esta fina camada de esmalte

aplicada sobre o engobe, pode não ter um cobrimento completo e permitir que a luz interaja também com o engobe, e, o mesmo tenha contribuição na reflectância (cor) final do esmalte.

Desta forma, fez-se necessário a realização de experimentos que possibilitassem avaliar a influência do engobe e da espessura da camada de esmalte aplicada na reflectância final de um esmalte. São apresentados aqui os experimentos, resultados e conclusões referentes a esses estudos iniciais.

6.3.1 Avaliação da Influência do Engobe na Cor dos Esmaltes

Para avaliar a influência do engobe na reflectância final do esmalte, foram esmaltados suportes de monoqueima com dois engobes de cor diferente: um engobe padrão (branco) e o mesmo engobe padrão contaminado com 1% de F_2O_3 (que conferiu ao mesmo a cor vermelha). Os engobes foram obtidos por moagem a úmido em moínhos de bola de laboratório, a partir de uma formulação padrão, fornecida pela empresa Ferro Enamel. A aplicação foi feita por aerógrafo (pistola).

O esmalte base (opaco) foi aplicado a binil (espessura de camada de 0,6 mm) sobre suportes cerâmicos de monoqueima com engobe de coloração diferente. Estes suportes foram submetidos à queima num forno a rolos semi-industrial (Solar Impianti) com ciclo de queima de 35 minutos (suportes cerâmicos somente com os engobes coloridos também foram submetidos à queima no mesmo ciclo). Para a medida da reflectância espectral das superfícies esmaltadas e das superfícies engobadas foi usado um espectrofotômetro Hunter Lab Color Quest com geometria 45/0, luz D_{65} e ângulo de 10° com componente especular inclusa. Os resultados são apresentados na **Figura 40**. Observa-se uma grande diferença na curva de reflectância dos dois engobes analisados. O engobe padrão apresenta uma reflectância característica da cor branca, enquanto, o engobe com 1% de F_2O_3 tem uma curva de reflectância característica da cor vermelha. Quando esses engobes são cobertos pela camada de esmalte base, nota-se que, no caso do suporte com engobe vermelho, o esmalte apesar de eliminar a influência da hematita (reflectância na região do vermelho) não proporciona um cobrimento completo, pois sua reflectância é menor que a reflectância do suporte com engobe branco, indicando que o mesmo está mais escuro.

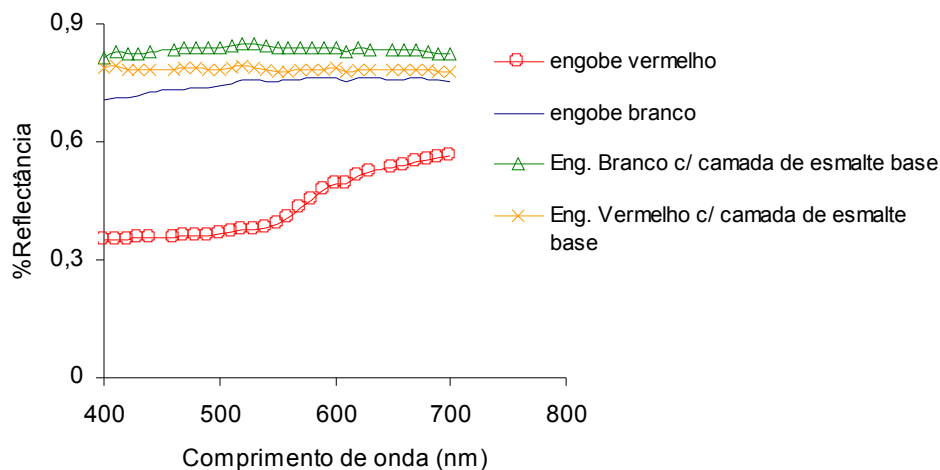


FIGURA 40 - Análise espectral do engobes vermelho e branco (após a queima) e dos engobes cobertos por uma camada de 0,6 mm de esmalte base (opaco).

Portanto, verificou-se que uma camada de esmalte de espessura de 0,6 mm não é suficiente para evitar a influência do engobe na cor final do esmalte. Isso significa que variações na cor do engobe podem alterar a cor final do esmalte quando uma camada dessa grandeza (0,6 mm) é utilizada. Nesse caso a reflectância do engobe deve ser considerada na predição e controle da cor.

É importante ressaltar que variações tão significativas na coloração do engobe (como as analisadas), não são verificadas industrialmente, o que atenua o efeito do engobe na cor final do esmalte, embora este tenha sua contribuição.

6.3.2 Avaliação do Aumento da Espessura da Camada de Esmalte no Cobrimento do Engobe

Com a finalidade de determinar a espessura da camada de esmalte que conferiria um cobrimento completo foram esmaltados suportes cerâmicos com camadas de diferentes espessuras de esmalte. Os suportes esmaltados possuíam camada de engobe de diferente coloração (engobe branco e vermelho, como mencionado anteriormente).

Camadas de esmalte base opaco com espessura de 0,6, 1,0 e 1,5 mm foram aplicadas a binil sobre os suportes engobados. As camadas de esmalte de espessura de 0,6 e 1,0 mm não foram suficientes para cobrir completamente o engobe e evitar diferenças na reflectância (cor) dos vidrados, como mostra a **Figura 41**. Já a camada de 1,5 mm de espessura conferiu um cobrimento adequado (suficiente para eliminar a influência do engobe na cor do vidrado).

A **Figura 42** mostra que a reflectância obtida nos suportes engobados com os engobes de diferente coloração são similares quando a espessura da camada de esmalte que as cobre é de 1,5 mm. Mas, apesar desta camada conferir um bom cobrimento foi constatada uma limitação no processo de obtenção, ou seja, como a camada de esmalte é significativamente mais espessa que a camada normalmente usada, as condições de queima não são adequadas para garantir uniformidade à camada de esmalte e, assim, a superfície obtida foi irregular (com ondulações). Portanto, apesar de medir a reflectância desses esmaltes e constatar que essa espessura de camada de esmalte confere um bom cobrimento do engobe, os vidrados obtidos são inadequados para a avaliação da cor (apresentaram superfície irregular e, portanto, não homogênea). Desta forma, o aumento da espessura da camada de esmalte aplicada não seria a opção adequada para evitar a contribuição do engobe na cor do vidrado.

Como o objetivo principal deste trabalho é avaliar a aplicação de um modelo de predição da cor, é recomendado que o mesmo seja avaliado inicialmente nas condições mais “ideais” possíveis. Por isso, optou-se pela produção de corpos de prova formados somente de esmaltes (espessura “infinita”), evitando, assim, a influência do engobe na cor do vidrado. A metodologia de obtenção dos mesmos é apresentada na sequência. Antes, porém, são apresentadas as formulações dos esmaltes analisados nesse trabalho.

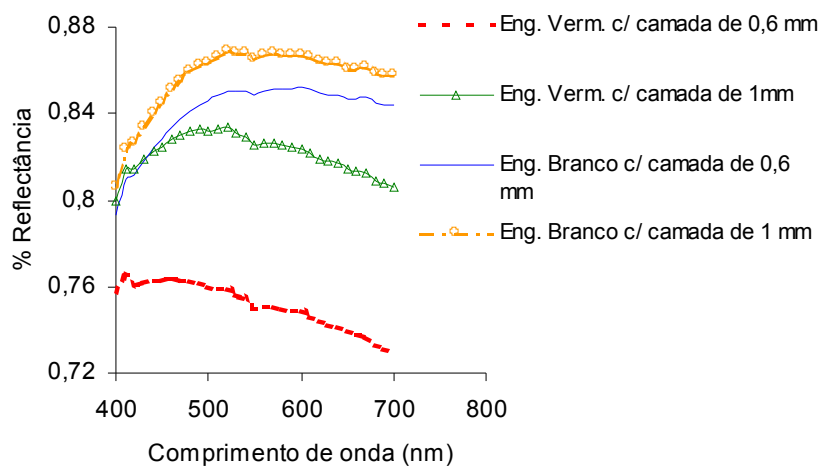


FIGURA 41 -Análise espectral dos engobes branco e vermelho com diferentes espessuras de camada de esmalte opaco.

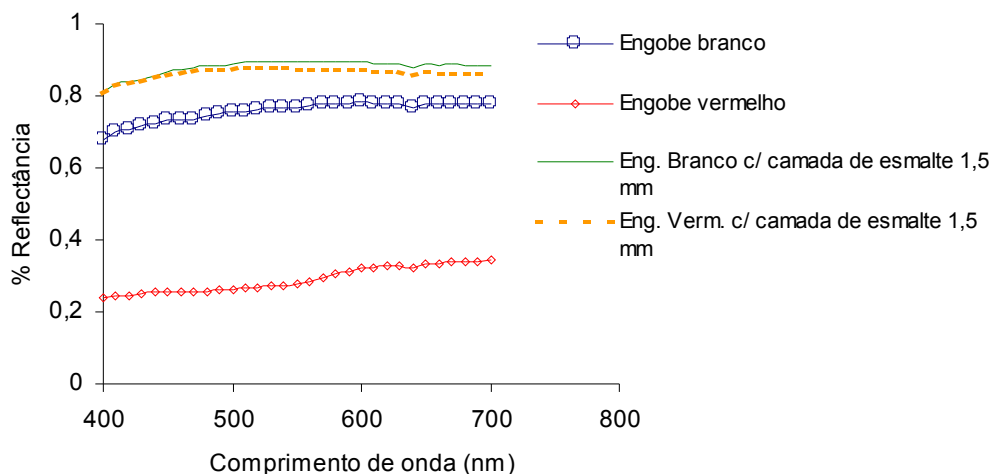


FIGURA 42 -Análise espectral dos engobes branco e vermelho e dos engobes cobertos com camada de esmalte opaco de 1,5 mm de espessura (após a queima).

6.4 DEFINIÇÃO DAS FORMULAÇÕES E OBTENÇÃO DOS ESMALTES PIGMENTADOS

Para a avaliação da aplicabilidade do modelo de Kubelka-Munk na predição da cor de esmaltes cerâmicos é necessária a preparação de esmaltes pigmentados obtidos com diferentes concentrações de pigmentos e/ou opacificante.

Nesse trabalho esmaltes opacos de coloração azul, amarelo, vermelho e preto com diferentes percentuais de pigmento e opacificante foram investigados. Também foram obtidos esmaltes verdes a partir da mistura dos pigmentos azul e amarelo.

Os critérios usados para a definição das formulações dos esmaltes pigmentados, bem como a metodologia empregada para a obtenção dos mesmos é descrita na sequência.

Estudos já demonstraram a importância de considerar todos componentes num sistema óptico multicomponente [Blonski, 1994]. Normalmente maior ênfase é dada ao pigmento, enquanto na realidade outros elementos ópticos que podem estar no sistema (como opacificantes silicato de zircônio e precipitados destes a partir do óxido de zircônio contido na frita) têm igual importância na determinação das propriedades ópticas do esmalte.

A fim de determinar e compreender melhor as propriedades ópticas dos pigmentos e opacificantes quando estes são adicionados simultaneamente ao esmalte, formulações contendo

ambos foram investigadas nesse trabalho. A definição do percentual de pigmento e opacificante adicionados ao esmalte base foi definida com base na revisão bibliográfica [Earl, 2000 (b)].

A **Tabela 11** apresenta os percentuais de pigmentos e opacificante adicionados à carga de moagem (esmalte base) para obtenção dos esmaltes pigmentados avaliados nesse trabalho. A quantidade total (pigmento+opacificante) permaneceu constante: 5% em peso da carga de moagem, ou seja, em cargas de moagens de 300g a quantidade total de pigmentos e opacificante adicionado foi sempre de 15g. A moagem foi conduzida em moinhos de bolas de laboratório e o tempo de moagem foi de 30 minutos para uma carga de 300g.

Nesse caso, os esmaltes avaliados contêm a mistura de dois pigmentos, pois o opacificante pode ser considerado como um pigmento branco (difusor).

Esmaltes contendo somente pigmento ou somente opacificante também foram preparados, conforme sugerido por Eppler (1990), para determinação das constantes ópticas individuais dos pigmentos e do opacificante no esmalte.

Para obter os coeficientes de absorção e difusão da luz (K_p e S_p) dos pigmentos usados foram preparados três esmaltes: um com 5% de pigmento, outro com 5% de opacificante e outro com a mistura de 2,5% de pigmento e 2,5% de opacificante, conforme proposto por Eppler (1990). As demais formulações apresentadas na **Tabela 11** (*) foram utilizadas para avaliar a predição do modelo de K-M.

O esmalte verde foi obtido através da mistura do pigmento amarelo de zirconita-praseodímio com o pigmento azul de zirconita-vanádio nos percentuais mostrados na **Tabela 11**.

Os esmaltes (com densidades previamente ajustadas quando necessário) foram aplicados a binil (espessura de camada de 0,6 mm) sobre suportes cerâmicos de monoqueima engobados e posteriormente submetidos à queima.

Os corpos de prova constituídos somente de esmaltes (botões) foram produzidos segundo a metodologia apresentada no fluxograma da **Figura 43**.

TABELA 11 - Concentração dos pigmentos e do opacificante adicionada ao esmalte base para obtenção dos esmaltes pigmentados.

	% Azul	% amarelo	% vermelho	% preto	
	zirconita-V	zirconita-Pr	zirconita-Fe	espinélio	% ZrSiO ₄
Esmaltes azuis	5,00	-	-	-	-
	2,50	-	-	-	2,50
	1,00*	-	-	-	4,00
	0,50*	-	-	-	4,50
Esmaltes amarelos	-	5,00	-	-	-
	-	2,50	-	-	2,50
	-	1,00*	-	-	4,00
	-	0,50*	-	-	4,50
Esmaltes vermelhos	-	-	5,00	-	-
	-	-	3,75*	-	1,25
	-	-	2,50	-	2,50
	-	-	1,25*	-	3,75
Esmaltes pretos	-	-	-	5,00	-
	-	-	-	3,00*	2,00
	-	-	-	2,50	2,50
	-	-	-	1,00*	4,00
Esmaltes verdes #	-	-	-	0,50*	4,50
	1,75	3,25	-	-	-
	1,50	3,50	-	-	-
	-	-	-	-	-
Esmalte + opacificante	-	-	-	-	5,00

(*) formulações utilizadas para avaliar a predição do modelo de K-M.

(#) esmalte obtido através da mistura dos pigmentos: amarelo de zirconita-praseodímio e azul de zirconita-vanádio.

6.5 CORPOS DE PROVA COM ESPESSURA INFINITA

Resultados preliminares mostraram que num suporte cerâmico esmaltado com binil (espessura de camada de esmalte 0,6 mm) o engobe ou mesmo o substrato cerâmico pode influenciar na cor final do esmalte. Para garantir uma camada de esmalte “infinitamente” espessa e, assim, evitar a influência de outros componentes na cor do vidrado foram confeccionados (paralelamente com a confecção de suportes cerâmicos esmaltados) corpos de prova cilíndricos (botões) constituídos somente de esmalte.

As etapas seguidas na obtenção dos botões de esmaltes e dos suportes esmaltados estão apresentadas na **Figura 43**. Os botões (corpos de prova cilíndricos de 25 mm de diâmetro e 6 mm

de altura) foram obtidos pela prensagem dos esmaltes na forma de pó. Para a obtenção do pó os esmaltes obtidos após a moagem a úmido foram secos em estufa a 100°C. Posteriormente os esmaltes na forma de pó foram homogeneizados pela passagem em peneira de malha 35 mesh (500 µm) e compactados numa prensa de laboratório a 120 bar com adição de 6% de água. A quantidade de esmalte na forma de pó usada para confecção de cada botão foi de 30 gramas.

Ressalta-se que, após a moagem a úmido, parte dos esmaltes foi usada para aplicação a binil de suportes cerâmicos de monoqueima engobados, a fim de posteriormente comparará-los com os botões de esmaltes respectivos.

Finalmente os botões de esmaltes e os suportes cerâmicos esmaltados com os mesmos foram submetidos simultaneamente ao ciclo de queima (monoqueima) já descrito. A **Figura 44** mostra alguns botões de esmaltes obtidos após a queima.

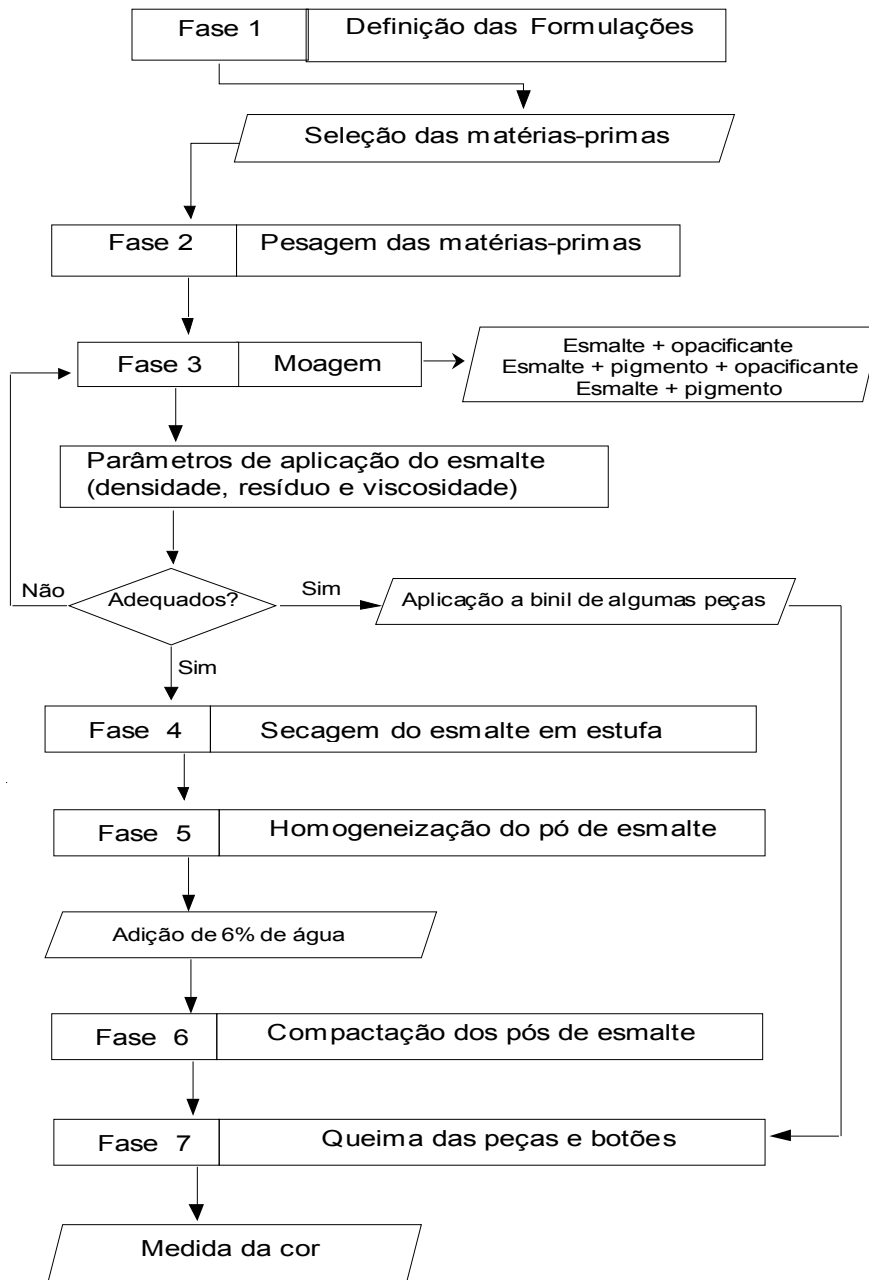


FIGURA 43 -Fluxograma mostrando as etapas seguidas para a obtenção de botões dos esmaltes e dos suportes cerâmicos esmaltados.



FIGURA 44 -Alguns botões dos esmaltes preparados.

6.5.1 Caracterização

A cor dos suportes esmaltados e dos botões de esmaltes foi medida com um espectrofotômetro. Alguns dos botões de esmaltes também foram submetidos à análise mineralógica e microestrutural para verificação das fases presentes e da microestrutura apresentada após a queima. O intuito foi verificar se há alguma anomalia na queima devido à adição dos pigmentos. Os resultados são apresentados no Capítulo 8.

6.6 MEDIDA DA COR DOS ESMALTES

A medida das curvas de reflectância espectral e dos parâmetros colorimétricos L^* , a^* , b^* dos botões de esmalte e dos suportes esmaltados foi realizada com um espectrofotômetro SPECTRAFLASH 600 – DATACOLOR (SF600).

Esse espectrofotômetro é utilizado para realizar medida de cor nos modos de reflectância e transmitância em intervalos de comprimentos de onda de 10 nm dentro do espectro visível (400 - 700 nm).

A **Figura 45** ilustra o espectrofotômetro SF600 utilizado. Este é equipado com uma esfera de integração de 152 mm de diâmetro (revestida com uma camada de sulfato de bário) que permite medidas usando a geometria d/8 com a componente especular inclusa (SCI) ou exclusiva (SCE). A fonte de luz é uma lâmpada de xenônio pulsada que produz iluminação D65 incluindo a componente ultravioleta (UV).

A **Figura 46** mostra o diagrama da óptica do espectrofotômetro SPECTRAFLASH 600 que facilita a compreensão do funcionamento do equipamento.

Nesse equipamento é possível escolher a área da amostra a ser iluminada, pois o mesmo contém três placas de diferentes aberturas, conforme mostra a **Tabela 12**. Essas placas são colocadas no porta amostra do equipamento. A placa pequena (SAV) e a placa ultrapequena (USAV) permitem medidas precisas em amostras pequenas ou muito pequenas, enquanto a placa de abertura maior é recomendada para amostras maiores, irregulares e texturizadas.

As medidas da cor dos esmaltes foram realizadas segundo a norma ASTM E 308-85 (American Society for Testing and Materials). Esta norma prevê para a determinação de cor em cerâmica uma geometria óptica d/8, iluminante D65 e ângulo 10°. As medidas foram ainda conduzidas com componente especular exclusiva. Portanto, a reflectância usada no cálculo da razão K/S de Kubelka-Munk deve ser aquela calculada pela **Equação 38**.

TABELA 12 - Tamanho das aberturas das diferentes placas do espectrofotômetro.

Placa	Área Medida	Área Iluminada
USAV	2,5 mm	6,5 mm
SAV	5 mm	9 mm
LAV	26 mm	30 mm

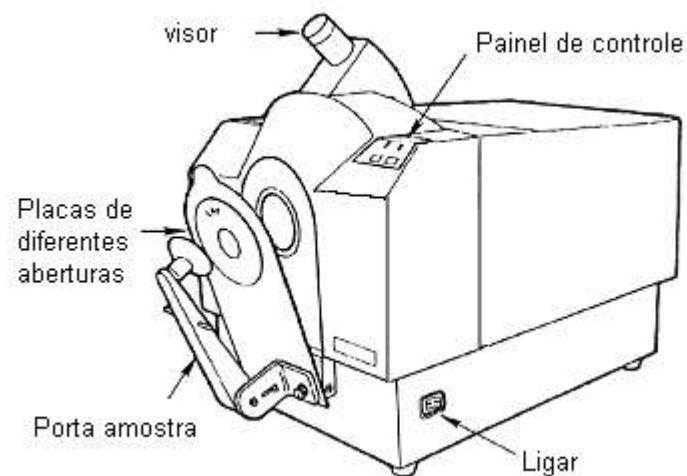


FIGURA 45 -Espectrofotômetro utilizado: SPECTRAFLASH 600 Datacolor.

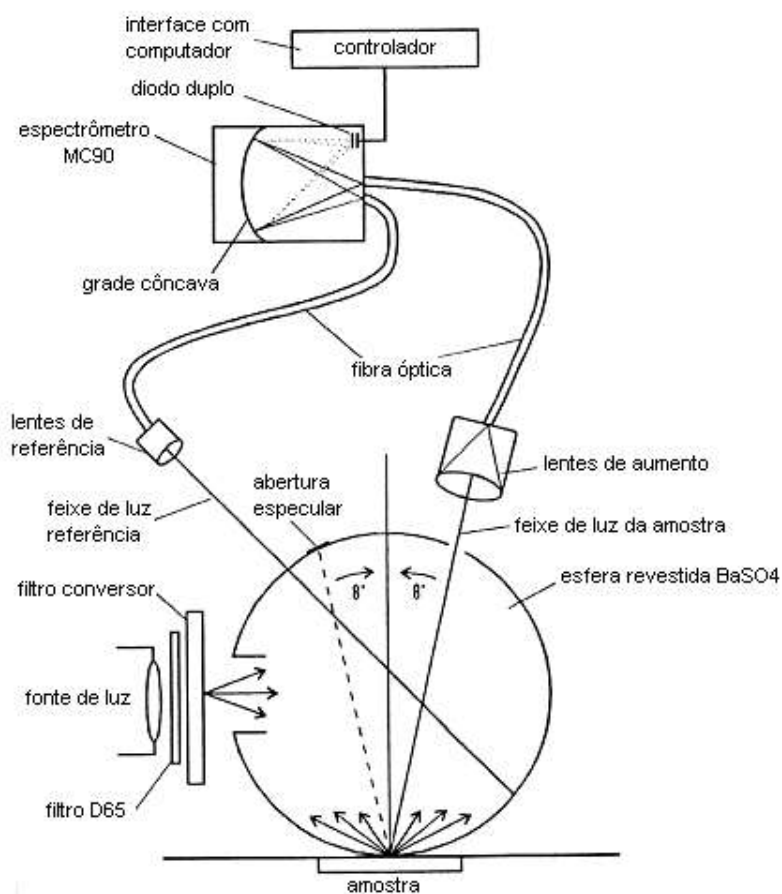


FIGURA 46 -Diagrama Óptico do espectrofotômetro SPECTRAFLASH 600.

Para os botões de esmaltes (de diâmetro de 25 mm) foi usada a placa SAV com área iluminada de 9 mm e área de medida de 5 mm. Já para os suportes cerâmicos esmaltados (10 x10 cm) as medidas foram conduzidas com a placa LAV (área de medida de 26 mm).

As reflectâncias dos esmaltes foram medidas a cada 10 nm no espectro visível (400–700 nm) e os valores dos respectivos parâmetros L^* , a^* , b^* também foram fornecidos pelo equipamento. Três amostras de cada esmalte produzido (tanto botões como suportes esmaltados) foram preparadas nas mesmas condições de processamento (moagem, homogeneização e queima) para avaliação do erro experimental. Uma medida simples da reflectância em cada uma dessas três amostras foi realizada e a média foi calculada. É essa reflectância média de cada esmalte que é utilizada em todos os cálculos necessários para obtenção da razão de K/S e avaliação da predição do modelo. Os parâmetros L^* , a^* , b^* (médios) para cada esmalte também foram obtidos a partir da média dos valores fornecidos pelas três amostras.

6.7 TESTES PARA A AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO OPACIFICANTE E DO PIGMENTO NA COR FINAL DO ESMALTE

Com objetivo de verificar a influência do tamanho de partícula do opacificante na cor final dos esmaltes foram confeccionados botões de esmaltes amarelos com os mesmos percentuais de pigmento e opacificante apresentados na **Tabela 11**, mas com adição de silicato de zircônio (zirconita) de distribuição de tamanho de partícula diversos: um passante na malha 200 mesh e outro passante na malha 100 mesh (areia de zircônio).

A distribuição granulométrica do opacificante foi determinada com um Granulômetro a Laser conforme descrito previamente. A **Figura 47** mostra as diferenças na distribuição de tamanho de partícula dos silicatos de zircônio utilizados para a análise. Observa-se que a areia de zircônio (**Figura 47(a)**) apresenta uma distribuição granulométrica estreita, praticamente monomodal, com tamanho de partícula médio de 144 μm . Já o silicato de zircônio malha 200 (**Figura 47 (b)**) apresenta uma distribuição granulométrica mais larga, com maior percentual de finos e tamanho de partícula médio de 14 μm . Portanto, há uma diferença significativa na distribuição granulométrica desses dois opacificantes que poderia provocar alterações no espalhamento da luz.

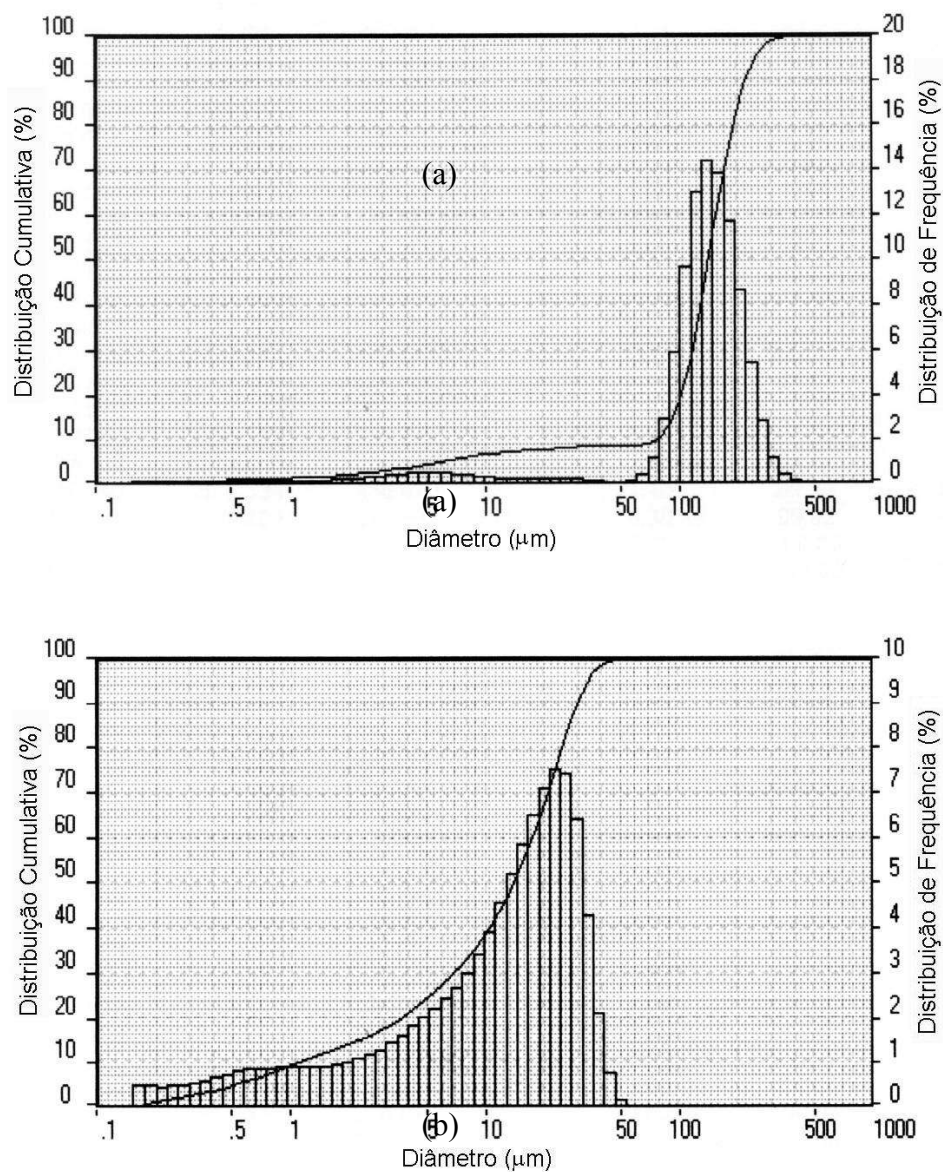
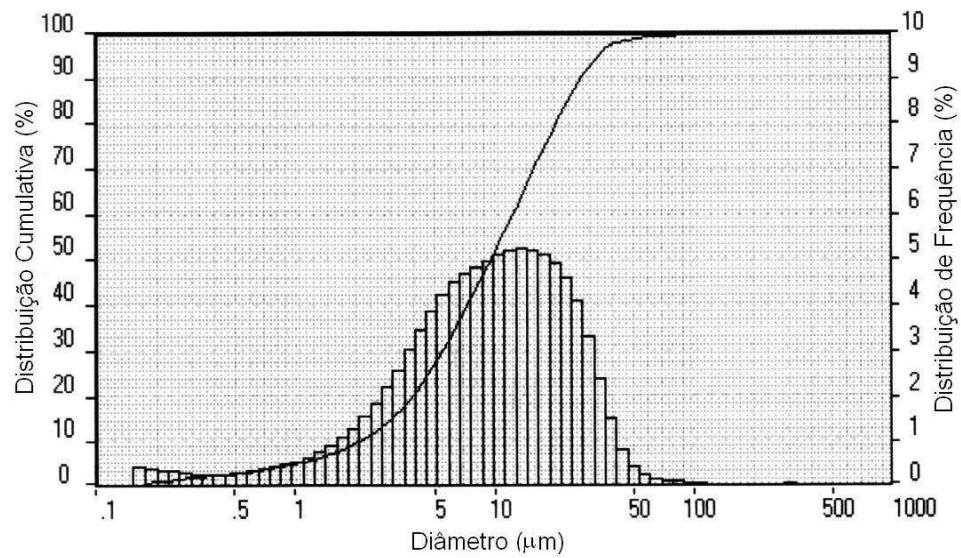


FIGURA 47 -Distribuição granulométrica do silicato de zircônio (a) malha 100 mesh;
(b) malha 200 mesh.

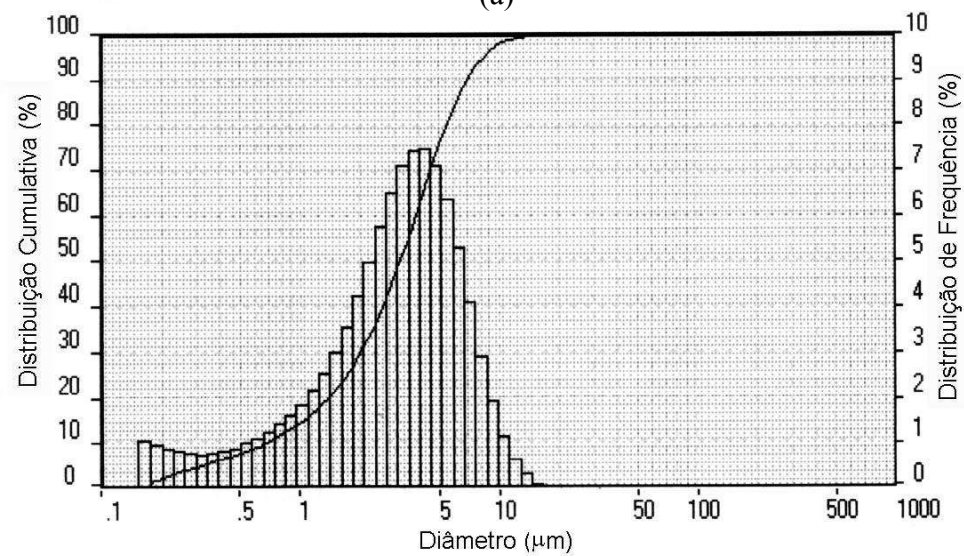
Para avaliar a influência da distribuição do tamanho de partícula do pigmento na obtenção da cor do esmalte, foram confeccionados botões de esmaltes com adição do pigmento amarelo de zirconita-praseodímio com duas distribuições granulométricas distintas (antes da micronização e após ser micronizado). O opacificante adicionado nesse caso foi o silicato de zirconio micronizado. Os percentuais adicionados são os mesmos apresentados na **Tabela 11**.

A **Figura 48** mostra as diferenças na distribuição granulométrica do pigmento amarelo de zirconita-praseodímio antes e após sua micronização. Constata-se que a micronização do pigmento desloca o pico da distribuição granulométrica para tamanho de partículas menores, deixando a mesma mais estreita. O tamanho de partícula médio para o pigmento não micronizado é de 9,59 μm , enquanto o pigmento micronizado apresenta um valor médio de 3,18 μm .

As alterações na cor dos esmaltes provocadas pelas diferenças na distribuição granulométrica do silicato de zircônio e do pigmento amarelo de zirconita-praseodímio são apresentadas no **Capítulo 8**.



(a)



(b)

FIGURA 48 -Distribuição granulométrica do pigmento amarelo de zirconita-praseodímio (a) não micronizado; (b) micronizado.

6.8 TESTES PARA A AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE QUEIMA NA COR FINAL DOS ESMALTES PIGMENTADOS

Para avaliar a influência da variação da temperatura de queima na cor dos esmaltes, botões de esmaltes azuis foram submetidos a patamares de queima de 1150°C, 1175°C e 1200°C.

A queima foi realizada em forno KEMAK KL 10 da Empresa Colorobbia - Itália. O tempo de permanência na temperatura máxima de queima foi de oito minutos em todos os ciclos. A **Figura 49** mostra as características do ciclo de queima dos três diferentes patamares de queima avaliados.

(b)

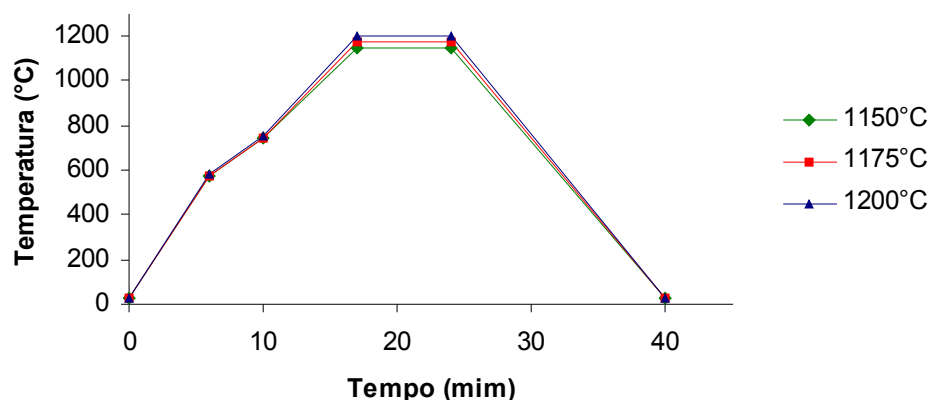


FIGURA 49 -Perfis das temperaturas de queima dos esmaltes.

A análise qualitativa das fases cristalinas presentes nos esmaltes submetidos às três temperaturas de queima foi realizada para verificar se há presença de novas fases cristalinas no esmalte após a queima. Para tal análise os esmaltes foram previamente moídos. E as fases cristalinas presentes foram identificadas pelas posições e intensidades dos picos, usando como dado de referência àqueles obtidos na literatura (JCPDS).

Visto que o esmalte base apresenta o fenômeno de cristalização da zirconita, fenômeno este que pode ser afetado pelas condições de queima, a análise quantitativa das fases presentes no esmalte após a queima foi determinada utilizando o método Rietveld Combinado. Os esmaltes

foram moídos até obterem granulometria inferior a 20 μm . O espectro dos esmaltes na forma de pó foi medido com um difratômetro automático com dois círculos PW 2253/20, com faixa de medida de 2θ entre 5 –140° e software de medida APD 1700 (Automated Powder Diffraction, Philips Eletrônica, 1993).

Como a análise quantitativa de fases através do método Rietveld Combinado é, atualmente, bastante conhecida, será descrito somente suas características fundamentais. Mais detalhes desta técnica podem ser encontrados na referência Young (1995).

O Método Rietveld, resumidamente, baseia-se no confronto entre um difratograma calculado e um observado experimentalmente. Procura-se obter um bom acordo entre os dois difratogramas considerados, utilizando um procedimento de mínimos quadrados em ciclos de refinamento que minimizam a diferença entre os pontos observados e aqueles calculados. Os parâmetros refináveis, e, então, o modelo calculado, contém todas as informações que descrevem o fenômeno de difração da amostra: parâmetros instrumentais, estruturais, microestruturais, curvas de fundo e do perfil dos picos. É necessário introduzir para cada fase considerada os seguintes parâmetros iniciais: um modelo estrutural, ou grupo espacial e parâmetros da célula unitária necessários para estabelecer a posição angular dos picos de difração; informações sobre tipo e posição dos átomos individuais que fazem parte da célula elementar, necessários para o cálculo dos fatores de estrutura; funções analíticas para simular o perfil dos picos e da curva de fundo.[Cagossi, 1990]

No caso em que há presença de fase amorfa é necessário usar o método de Rietveld – Combinado. As fases amorfas não são caracterizadas por picos de difração como as fases cristalinas, mas produzem, no entanto, uma variação do espectro levantando a curva de fundo. Tal fenômeno causa um aumento dos picos de difração das fases cristalinas presentes que são então superestimados. O artifício utilizado consiste na introdução de uma quantidade notável de padrão interno e na avaliação das fases presentes com o mesmo procedimento utilizado na ausência da fase amorfa; em tal modo se obtém os pesos percentuais fictícios das fases cristalinas presentes, tendo imposto a condição de normalização. Os pesos das fases cristalinas são então determinados com base nos pesos do padrão interno calculado com o método Rietveld e o peso real. Para a análise quantitativa das fases presentes nos esmaltes submetidos a diferentes temperaturas de queima foi adicionado como padrão interno o corindum (10% em peso NIST SRM676) porque os

seus picos característicos não se sobrepõem aqueles das fases presentes. Assim, são eliminados os efeitos de matriz. [Cagossi, 1990]

Tal análise, no entanto, apresenta limites intrínsecos devido à sensibilidade do instrumento, por isso não é possível avaliar, com fonte de Raios X convencional, fases presentes na mistura em percentuais inferiores a 0,5%.

Os resultados obtidos com procedimentos experimentais da análise quantitativa com o método Rietveld podem, ainda, ter discrepâncias entre os valores obtidos mediante o refinamento e os teóricos. Essas discrepâncias são devido a três fatores: o procedimento de preparação das amostras, os quais influem principalmente sobre a orientação preferencial de alguns picos de difração; à presença de fases tendo coeficientes de absorção de massa particularmente elevados a respeito à matriz; os parâmetros experimentais de obtenção dos espectros.

Os resultados referentes à caracterização espectrocolorimétrica e as análises qualitativa e quantitativa das fases cristalinas presentes nos esmaltes submetidos a condições de queima adversas são apresentados no **Capítulo 8**.

7 ADAPTAÇÃO DO MODELO DE KUBELKA-MUNK AOS ESMALTES ESTUDADOS

A compreensão das propriedades ópticas de um sistema multicomponente, como é o caso do esmalte cerâmico, é facilitada com a observação experimental de como os componentes interagem no esmalte para produzir sua cor.

Após a caracterização física e química dos componentes formadores dos esmaltes pigmentados e a verificação experimental do comportamento óptico dos mesmos, são sugeridas algumas considerações (hipóteses) que, então, adaptam o modelo de Kubelka-Munk ao sistema (esmaltes) analisado.

Nesse capítulo tais hipóteses são descritas, bem como todo procedimento experimental proposto para a determinação das constantes ópticas do modelo de K-M adaptado.

7.1 O ESMALTE BASE COMO UM COMPONENTE DO SISTEMA

Como apresentado previamente no Capítulo 6, os esmaltes pigmentados foram preparados mediante a adição de 5% em peso de misturas de pigmentos à carga de moagem do esmalte base. Assim, todos os esmaltes analisados são constituídos por 95% de esmalte base e 5% da mistura de pigmentos (pigmento+opacificante) ou pigmentos puros.

O esmalte base é constituído basicamente por uma frita opaca com óxido de zircônio que apresenta o fenômeno de cristalização (ou precipitação) da fase zirconita durante a queima. São esses cristais de zirconita os responsáveis pela opacidade do esmalte. Desta forma, julgou-se necessário a determinação das constantes ópticas da zirconita cristalizada a partir do óxido de zircônio presente na frita, pois a mesma atua como um opacificante do sistema. Essas constantes (K e S) da zirconita e, portanto, do esmalte base podem ser obtidas através da medida da reflectância de corpos de prova formados somente pelo esmalte base.

Na aplicação do modelo de Kubelka-Munk em esmaltes cerâmicos, Eppler (1990) não especifica o tipo de esmalte (se transparente ou opaco) usado como base dos esmaltes pigmentados e, considera que somente o pigmento e o opacificante adicionados ao esmalte fazem parte do sistema ou mistura. Esse autor, ainda assume, que o opacificante utilizado tem um espalhamento efetivo e, portanto, seu coeficiente de espalhamento (S) é igual a um. Essa

consideração fixa uma escala de referência (no caso o opacificante) na equação de Kubelka-Munk.

Nos esmaltes pigmentados estudados nesse trabalho essas considerações propostas por Eppler podem induzir a erros, pois a concentração do opacificante nos esmaltes é variável e, o espalhamento da luz provocado pelo mesmo em cada esmalte também.

Assim, tomou-se como referência o esmalte base ($S_e=1$), pois o mesmo é altamente difusor e tem uma proporção constante em todos os esmaltes pigmentados (95%). Desta forma foi necessária a preparação de corpos de provas formados somente pelo esmalte base.

Portanto, o esmalte base foi considerado um dos componentes da mistura e o modelo de Kubelka-Munk para a mistura é:

$$\left(\frac{K}{S} \right)_M = \frac{c_e K_e + c_p K_p + c_o K_o}{c_e S_e + c_p S_p + c_o S_o} \quad (\text{Eq.42})$$

onde os subscritos e , p e o referem-se ao esmalte, pigmento e opacificante respectivamente e a concentração do esmalte é 95% ($c_e=0,95$).

Medindo a reflectância do corpo de prova formado somente pelo esmalte base, obtém-se o coeficiente de absorção do esmalte (K_e), pois $S_e=1$:

$$\left(\frac{K}{S} \right)_e = \frac{K_e}{S_e} \quad (\text{Eq.43})$$

Desta forma o modelo de Kubelka-Munk adaptado às misturas é dado pela **Equação 44**:

$$\left(\frac{K}{S} \right)_M = \frac{c_e K_e + c_p K_p + c_o K_o}{c_e + c_p S_p + c_o S_o} \quad (\text{Eq. 44})$$

onde $c_e=0,95$ e K_e é determinado previamente medindo a reflectância do esmalte base.

7.2 ESMALTES COM PIGMENTOS A BASE DE ZIRCONITA

Três dos pigmentos usados para coloração dos esmaltes estudados são formados pela estrutura cristalina zirconita, ou seja, zirconita dopada com um elemento cromóforo.

Para a predição da cor desses esmaltes em função do percentual de pigmento e opacificante adicionados, segundo o modelo de K-M adaptado (**Equação 42**), é necessário à determinação dos coeficientes de absorção do esmalte (K_e), do pigmento (K_p) e do opacificante (K_o), bem como os coeficientes de espalhamento da luz do pigmento (S_p) e do opacificante (S_o).

A determinação desses coeficientes pode ser feita mediante a medida da reflectância em três corpos de prova:

1. Esmalte base;
2. Esmalte base com um % fixo de pigmento;
3. Esmalte base com um % fixo de opacificante.

O percentual fixo de pigmento e opacificante adicionado ao esmalte base foi de 5% em peso.

A Equação de K-M é, então, escrita para cada um dos três corpos de prova e os coeficientes de absorção e espalhamento da luz dos componentes são determinados como segue:

Esmalte base: para um corpo de prova com 100% de esmalte base a equação de K-M é:

$$\left(\frac{K}{S} \right)_e = \frac{K_e}{S_e} \quad (\text{Eq. 45})$$

45)

Sendo $S_e=1$, o coeficiente de absorção do esmalte (K_e) é determinado pela medida da reflectância do corpo de prova do esmalte base.

Esmalte base com 5% de pigmento: nesse caso a equação de K-M tem a seguinte forma:

$$\left(\frac{K}{S} \right)_{EP} = \frac{0,95K_e + 0,05K_p}{0,95 + 0,05S_p} \quad (\text{Eq. 46})$$

46)

onde o subscrito EP refere-se à mistura do esmalte com o pigmento.

Esmalte base com 5% de opacificante:

$$\left(\frac{K}{S} \right)_{EO} = \frac{0,95K_e + 0,05K_o}{0,95 + 0,05S_o} \quad (\text{Eq.47})$$

onde o subscrito EO refere-se à mistura do esmalte com o opacificante.

Na mistura de esmalte, opacificante e pigmento tanto o esmalte possui cristais de zirconita precipitados durante a queima como o opacificante e, também os pigmentos adicionados são constituídos da mesma fase cristalina, zirconita. Assim, é razoável assumir que o espalhamento

provocado por ambos na mistura é o mesmo, pois a difusão da luz é uma propriedade intrínseca da zirconita, e é afetada somente por mudanças superficiais nas partículas.

Desta forma, pode-se considerar que os coeficientes de espalhamento do esmalte, dos pigmentos zirconita e do opacificante são iguais:

$$S_e = S_p = S_o = 1$$

E, portanto, no esmalte com 5% de pigmento o coeficiente de absorção (K_p) em todos comprimentos de onda pode ser facilmente determinado através da medida da reflectância deste esmalte, segundo a **Equação 48** :

$$\begin{aligned} \left(\frac{K}{S} \right)_{EP} &= c_e K_e + c_p K_p \\ \left(\frac{K}{S} \right)_{EP} &= 0,95 K_e + 0,05 K_p \\ K_p &= \frac{\left(\frac{K}{S} \right)_{EP} - 0,95 K_e}{0,05} \end{aligned} \quad \text{(Eq. 48)}$$

e, da mesma forma para o esmalte com 5% de opacificante tem-se:

$$\begin{aligned} \left(\frac{K}{S} \right)_{EO} &= c_e K_e + c_o K_o \\ K_o &= \frac{\left(\frac{K}{S} \right)_{EO} - 0,95 K_e}{0,05} \end{aligned} \quad \text{(Eq. 49)}$$

Todos os parâmetros das **Equações 48 e 49** (K_e , $(K/S)_{EP}$, $(K/S)_{EO}$) são mensuráveis (calculados a partir das reflectâncias dos três corpos de prova) e, assim, os coeficientes de absorção do pigmento e do opacificante (K_p e K_o) adicionados à mistura podem ser determinados.

Considerando que o espalhamento da luz provocado pelo opacificante, pelos pigmentos zirconita e, também os dos cristais de zirconita (precipitados durante a queima da frita) é o mesmo o modelo de Kubelka-Munk para os esmaltes contendo pigmentos de zirconita torna-se o modelo de Kubelka-Munk de “uma constante”:

$$\left(\frac{K}{S} \right)_M = c_e K_e + c_p K_p + c_o K_o \quad (\text{Eq. 50})$$

É a **Equação 50** (com todos coeficientes de absorção, K , determinados) que será usada na predição da cor desses esmaltes em função do percentual de pigmento e de opacificante adicionados.

É importante ressaltar que o procedimento adotado possibilita obter os coeficientes do modelo de K-M adaptado e, portanto, prever a cor dos esmaltes contendo pigmentos zirconita e opacificante sem mesmo ter feito nenhum corpo de prova (esmalte) com a mistura de ambos.

7.2.1 Esmaltes Verdes Obtidos pela Mistura de Pigmentos Zirconita

Esmaltes verdes podem ser obtidos pela mistura de um pigmento amarelo com um pigmento azul, geralmente na razão de 2:1. [Eppler, 1990]

Nesse trabalho dois esmaltes verdes foram obtidos pela adição da mistura do pigmento amarelo de zirconita-praseodímio com o pigmento azul de zirconita-vanádio no esmalte base nas proporções apresentadas na **Tabela 11**

Com os valores de K_p dos pigmentos zirconita amarelo e azul determinados segundo o procedimento descrito anteriormente (**Equação 48**) é possível prever o valor de K/S da mistura (cor verde) e, por consequência a reflectância dos esmaltes verdes obtidos pela mistura desses pigmentos.

A equação de K-M (adaptada) para os esmaltes verdes (mistura dos pigmentos amarelo e azul) então é:

$$\left(\frac{K}{S} \right)_{verde} = c_e K_e + c_{p1} K_{p1} + c_{p2} K_{p2} \quad (\text{Eq. 51})$$

onde os subscritos p_1 e p_2 referem-se aos pigmentos amarelo e azul respectivamente, $c_e=0,95$ e K_e é determinado segundo a **Equação 45**.

As reflectâncias experimentais dos esmaltes amarelos, azuis e verdes são, então, comparadas com as reflectâncias obtidas pelo modelo de K-M adaptado (**Equação 51**). Os resultados são apresentados no capítulo posterior.

7.3 ESMALTES COM O PIGMENTO ESPINÉLIO

Um dos pigmentos usados para coloração do esmalte base foi o pigmento preto espinélio de Ni-Cr-Fe. Esse pigmento possui uma estrutura cristalina bem diferente da zirconita (estrutura cristalina do opacificante e dos cristais presentes no esmalte). Essa diferença estrutural pode provocar interações com o esmalte (dissolução) ou interações com o próprio opacificante adicionado. O intuito foi verificar a aplicabilidade do modelo de K-M apesar dessas possíveis limitações.

O modelo de K-M para a mistura do esmaltes com o pigmento preto (Ni-Fe-Cr) e o opacificante silicato de zircônio ($ZrSiO_4$), segundo a **Equação 44** é:

$$\left(\frac{K}{S} \right)_{EPO} = \frac{c_e K_e + c_p K_p + c_o K_o}{c_e + c_p S_p + c_o S_o} \quad (\text{Eq. 52})$$

onde o índice *EPO* refere-se ao esmalte com adição de pigmento preto e opacificante.

Como mencionado anteriormente, a similaridade da estrutura cristalina dos cristais presentes no esmalte base responsáveis pela sua opacidade e a estrutura cristalina do opacificante, permite considerar que o espalhamento da luz provocado por ambos é o mesmo ($S_e=S_o=I$). Além disso, o tamanho médio de partícula dos cristais de zirconita presentes no esmalte ($< 2\mu m$) e o tamanho médio de partícula do opacificante adicionado ($1\mu m$) é similar, o que fortalece a aceitação desta hipótese.

Assumindo $S_e=S_o=1$ o modelo de K-M para esses esmaltes, torna-se:

$$\left(\frac{K}{S} \right)_{EPO} = \frac{c_e K_e + c_o K_o + c_p K_p}{c_e + c_o + c_p S_p} \quad (\text{Eq.53})$$

Há a necessidade de calcular o S_p do pigmento preto, pois o mesmo tem uma estrutura cristalina diferente da zirconita e, conseqüentemente o espalhamento provocado pelo mesmo é diferente. Desta forma são necessários quatro corpos de prova para a determinação dos quatro coeficientes da **Equação 53**: um corpo de prova formado somente pelo esmalte base (fornecendo K_e), outro com o esmalte base mais um percentual fixo de opacificante (fornece K_o , conforme **Equação 49**), mais um corpo de prova com o esmalte base com adição de um percentual fixo de pigmento e outro com o esmalte base com adição de pigmento e de opacificante simultaneamente. A carga total adicionada ao esmalte deve ser a mesma em todos os casos.

O corpo de prova constituído de esmalte mais pigmento fornecerá a expressão para o cálculo do coeficiente de absorção do pigmento preto (K_p):

$$\left(\frac{K}{S} \right)_{EP} = F_{EP} = \frac{c_e K_e + c_p K_p}{c_e + c_p S_p} \quad (\text{Eq. 54})$$

54)

E, rearranjando a **Equação 54** acima se obtém a expressão de K_p em função de S_p :

$$K_p = \frac{c_e}{c_p} (F_{EP} - K_e) + F_{EP} S_p \quad (\text{Eq. 55})$$

55)

onde a concentração do esmalte (c_e) e do pigmento (c_p) na mistura são respectivamente 0,95 e 0,05.

O termo F_{EP} , ou seja, $(K/S)_{EP}$ é calculado a partir da medida da reflectância da mistura (esmalte + pigmento). O Coeficiente de espalhamento (S_p) do pigmento preto é determinado através da medida da reflectância no corpo de prova formado pela mistura do esmalte com o pigmento e o opacificante (EPO):

$$\left(\frac{K}{S} \right)_{EPO} = F_{EPO} = \frac{x_e K_e + x_p K_p + x_o K_o}{x_e + x_o + x_p S_p} \quad (\text{Eq. 56})$$

56)

Na **Equação 56** as concentrações dos componentes são indicadas pela letra “x” para evitar equívocos com as concentrações c_i utilizadas anteriormente, visto que ambas são diferentes.

Rearranjando matematicamente a **Equação 56** e substituindo o valor de K_p pela expressão dada pela **Equação 55**, obtém-se a expressão para o cálculo do coeficiente de espalhamento do pigmento preto de estrutura diversa da zirconita:

$$S_p = \frac{x_e/x_p (F_{EPO} - K_e) + x_o/x_p (F_{EPO} - K_o) + c_e/c_p (K_e - F_{EP})}{(F_{EP} - F_{EPO})} \quad (\text{Eq. 57})$$

e, todos parâmetros são conhecidos e/ou mensuráveis. No caso estudado o corpo de prova formado pela mistura de esmalte, pigmento e opacificante a quantidade de pigmento e opacificante adicionada foi idêntica para ambos: 2,5% em peso. Assim, $x_o = x_p = 0,025$; $x_e = 0,95$ e $c_e = 0,95$ e $c_p = 0,05$.

Portanto, com o procedimento experimental aqui descrito é também possível calcular o coeficiente de espalhamento do pigmento preto (S_p) e determinar o seu coeficiente de absorção (K_p) em toda faixa de comprimento de onda do visível. Assim, a **Equação 53** pode ser usada para predição da cor dos esmaltes pretos em função da concentração do pigmento preto e do opacificante adicionado. Os resultados obtidos pelo modelo de K-M adaptado são também comparados com os resultados obtidos pelo procedimento de Eppler e apresentados no **Capítulo 8**.

8 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O objetivo deste capítulo é apresentar e discutir os resultados obtidos quanto à predição da cor dos esmaltes pigmentados pelo Modelo de Kubelka-Munk adaptado, verificar a validade das hipóteses assumidas e compará-los com os resultados obtidos segundo o procedimento proposto por Eppler (1990). São também discutidos os resultados obtidos quanto à análise da distribuição granulométrica do opacificante e do pigmento adicionado, bem como os resultados referentes ao efeito da temperatura de queima na cor final dos esmaltes. Juntamente com esses resultados são apresentadas a caracterização microestrutural dos esmaltes pigmentados e a análise qualitativa (e quantitativa, no caso dos esmaltes submetidos a temperaturas de queima distintas) das fases cristalinas presentes.

8.1 ESMALTES AMARELOS

As **Figuras 50 e 51** mostram a microestrutura de dois dos esmaltes amarelos preparados. Observa-se que há uma boa dispersão no esmalte tanto do pigmento amarelo de zirconita-praseodímio como do opacificante silicato de zircônio.

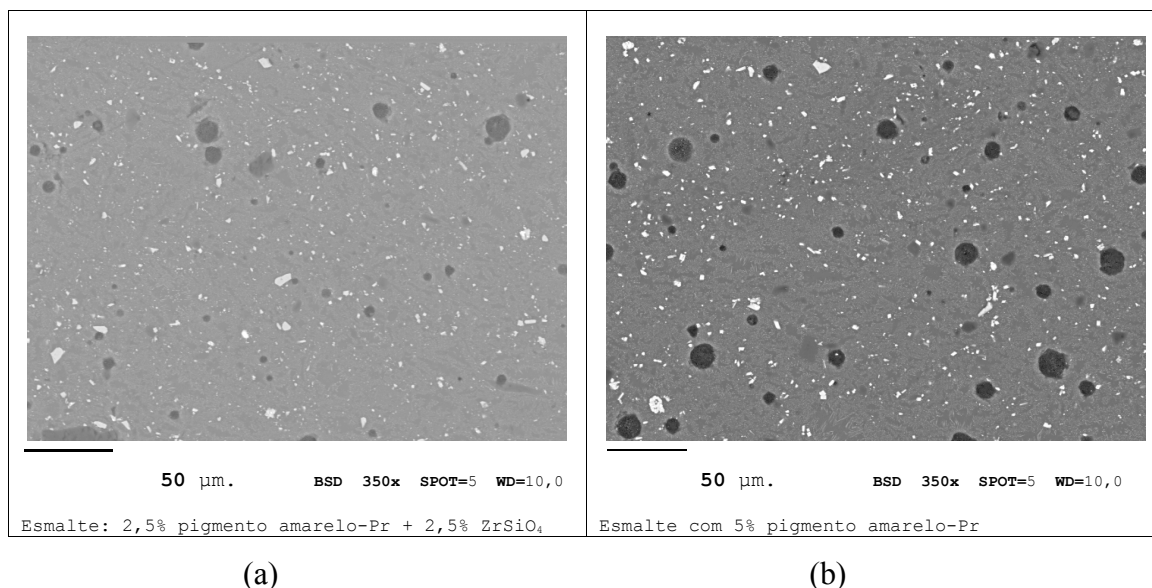


FIGURA 50 -Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do esmalte amarelo com 2,5% de pigmento e 2,5% de opacificante (a); e com 5% de pigmento (b).

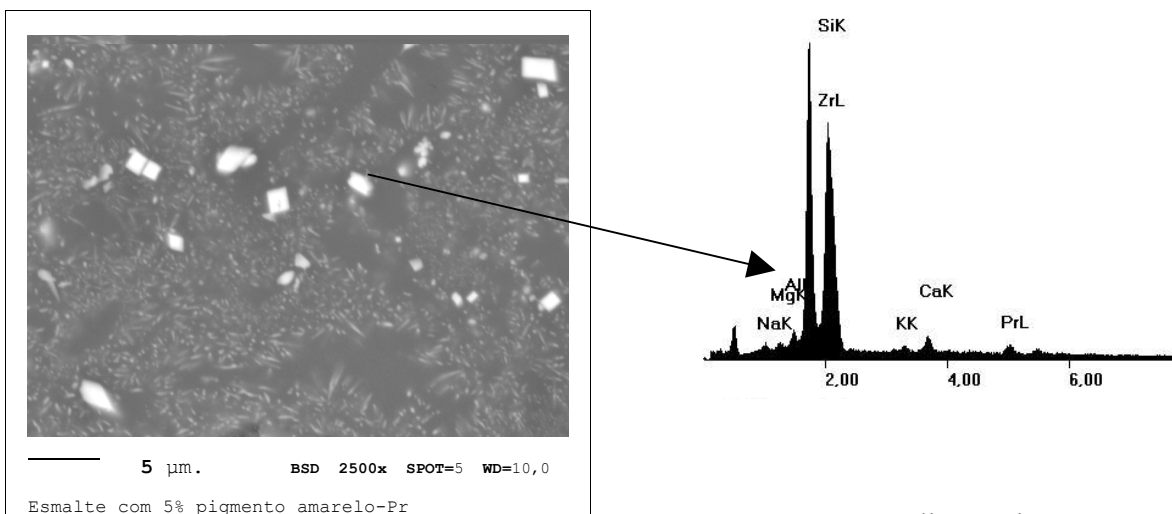


FIGURA 51 -Análise microestrutural

(obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV)) mostrando a dispersão do pigmento amarelo de zirconita-praseodímio (5%) no esmalte.

As reflectâncias médias do esmalte base, do esmalte com 5% de opacificante e dos esmaltes amarelos são mostradas na **Tabela 14** (item 8.6). Os valores de reflectância referem-se à média das reflectâncias medidas em três corpos de prova preparados nas mesmas condições. Os desvios padrões foram relativamente baixos (inferiores a 0,1%). Esses valores foram previamente ajustados pela Correção de Sauderson (**Equação 38**) para o cálculo de K/S (**Equação 25**). Os valores de K/S são mostrados em anexo.

A **Figura 52** mostra a curva de reflectância média dos esmaltes amarelos com 5% de pigmento amarelo e os respectivos desvios na faixa de comprimento de onda de 600 a 700 nm. Já na **Figura 53** são apresentadas as reflectâncias dos três esmaltes utilizados para a determinação das constantes ópticas (K e S) do modelo de K-M adaptado. Nota-se uma grande similaridade na reflectância do esmalte base e com o esmalte com 5% de opacificante. O esmalte com 5% de opacificante apresenta um leve aumento na reflectância nos menores comprimentos de onda do espectro (400 a 450 nm). Já o esmalte com 5% de pigmento amarelo de zirconita-praseodímio tem uma banda de absorção na faixa de 400 a 500 nm provocada pela presença do pigmento amarelo.

A **Figura 54** mostra as curvas espectrais (reflectâncias) dos demais esmaltes amarelos produzidos com a mistura do pigmento amarelo de zirconita-praseodímio e opacificante. Novamente observa-se a presença de uma banda de absorção na faixa de 400- 500 nm e nota-se,

ainda que, à medida que o percentual de pigmento adicionado ao esmalte aumenta a reflectância decresce, pois a luminosidade do esmalte diminui, ou seja, o mesmo está mais saturado da cor amarela.

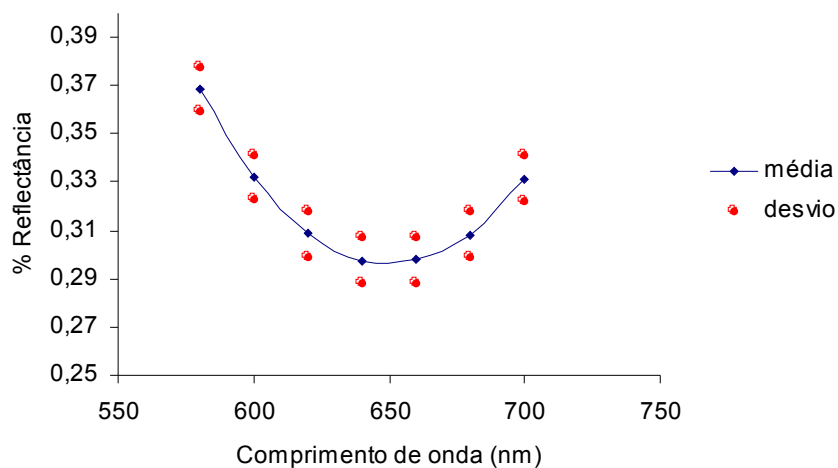


FIGURA 52 -Reflectância média dos esmaltes amarelos com 5% de pigmento amarelo de zirconita-praseodímio e seus respectivos desvios.

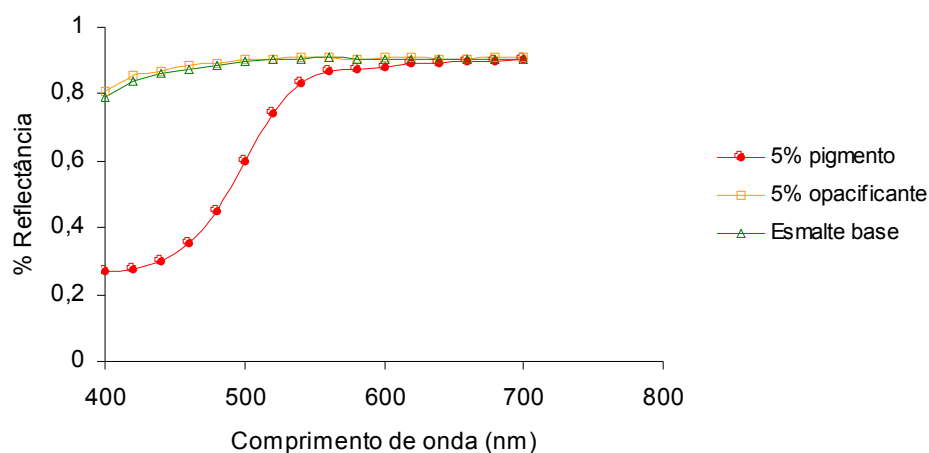


FIGURA 53 -Análise espectral experimental dos três esmaltes preparados para determinação das constantes ópticas do modelo de K-M adaptado dos esmaltes amarelos.

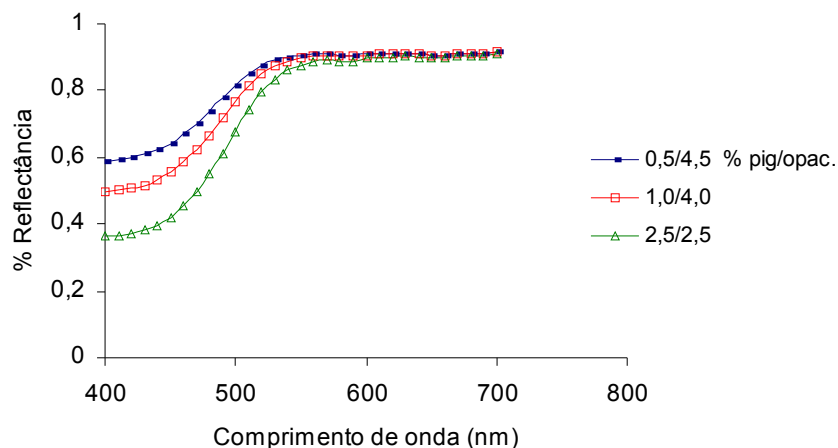


FIGURA 54 -Curvas espectrais experimentais dos esmaltes amarelos formulados para verificação da performance do modelo de K-M adaptado.

Os valores de K/S (em função do comprimento de onda do visível) calculados a partir das reflectâncias médias (**Equação 25**) são mostrados na **Figura 55**. Observa-se que as curvas de K/S apresentam comportamento contrário das curvas de reflectância, pois se referem à absorção da luz produzida pelo pigmento amarelo no esmalte. No esmalte com 5% de opacificante a presença deste não provoca absorção significativa da luz em nenhuma faixa de comprimento de onda, mas provoca um leve aumento no espalhamento da luz (S), pois sua reflectância é levemente maior do que a do esmalte base, como já mencionado anteriormente. Por isso, a razão de K/S é muito baixa (praticamente zero). Já no caso dos esmaltes com pigmento e opacificante, à medida que o percentual de pigmento aumenta, a absorção da luz (K) provocada pelo mesmo aumenta, e, portanto, a razão K/S também aumenta. Esse aumento é linear como mostra a **Figura 56**, indicando que o espalhamento da luz (S) provocado pela dispersão desse pigmento no esmalte não é significativo, e, portanto, o modelo de K-M de uma constante é válido. Desta forma confirma-se a validade da hipótese de que o espalhamento provocado pelo pigmento, pelo opacificante e pelos cristais de zirconita presentes no esmalte base são os mesmos ($S_e=S_o=S_p$). A **Figura 56** também mostra que é possível relacionar os parâmetros de K-M (e, conseqüentemente, a cor dos esmaltes) com a concentração do pigmento adicionado, mostrando a potencialidade dessa técnica como ferramenta auxiliar para a formulação e ajuste das cores dos esmaltes.

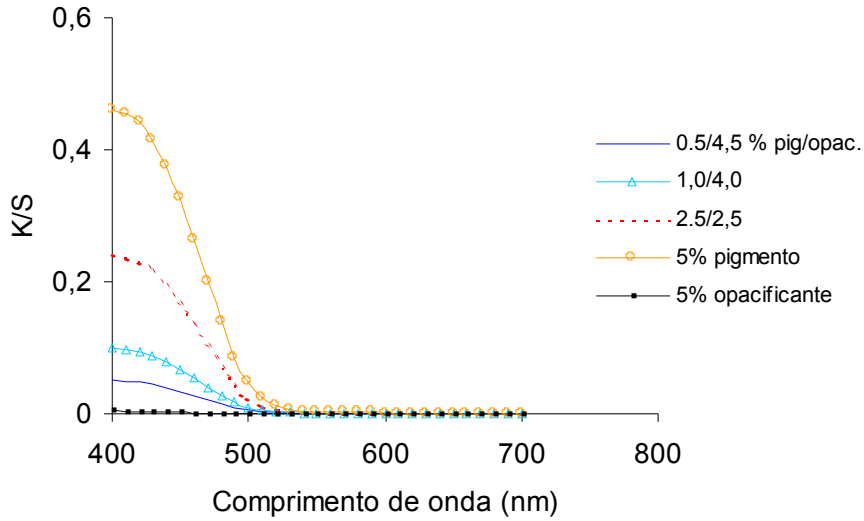


FIGURA 55 -Função de Kubelka-Munk dos esmaltes amarelos e do esmalte com 5% de opacificante obtida a partir das análises espectrais.

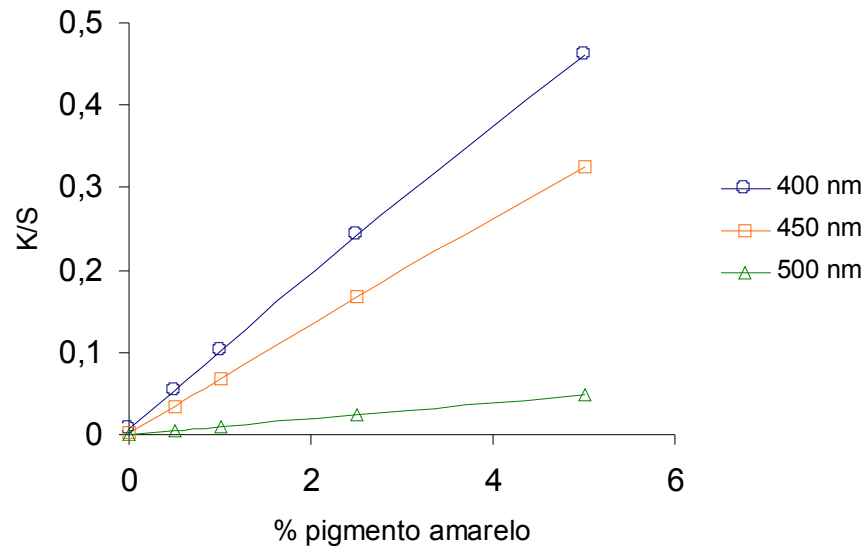


FIGURA 56 -Absorção de K-M em função da concentração de pigmento amarelo de zirconita-praseodímio no esmalte.

As coordenadas colorimétricas L^* , a^* , b^* do sistema CIELAB dos esmaltes também foram medidas. Os valores de $+b$ (coordenada que indica a intensidade de amarelo) dos esmaltes amarelos em função do percentual de pigmento adicionado são apresentadas na **Figura 57**. Observa-se que não há uma relação quantitativa na variação de $+b$ com a concentração do

pigmento no esmalte. A dependência do valor de +b com a concentração do pigmento amarelo de zirconita-praseodímio segue a curva de um polinômio de quarta ordem, mostrando a dificuldade em usar esses parâmetros para a formulação e o ajuste das cores. A luminosidade dos esmaltes (L^*) também é afetada pelo aumento do percentual de pigmento amarelo nos esmaltes. A **Figura 58** mostra a variação do parâmetro L^* do sistema CIELAB em função do percentual de pigmento amarelo no esmalte. Observa-se um decréscimo não linear desse parâmetro com o aumento da quantidade de pigmento. Portanto, constata-se que há interação dos parâmetros +b e L^* do sistema CIELAB, pois ambos são afetados pela adição do pigmento no esmalte, dificultando assim a utilização desses parâmetros no ajustes e formulações das cores.

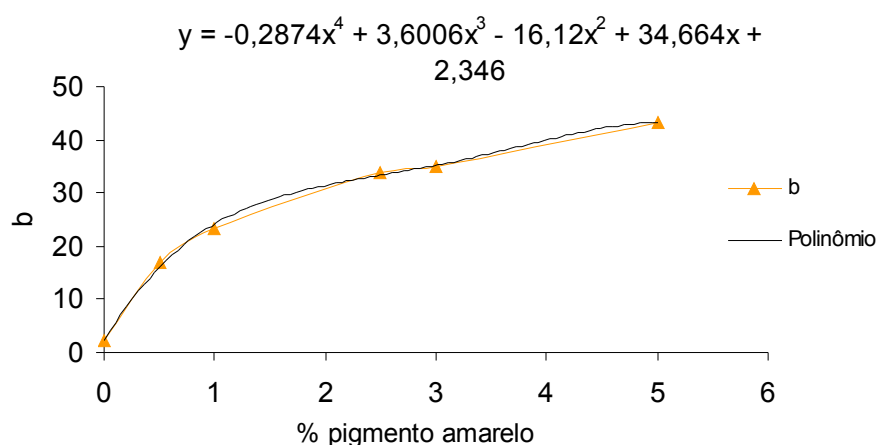


FIGURA 57 -Parâmetro +b (amarelo) do sistema CIELAB dos esmaltes amarelos em função do percentual de pigmento amarelo zirconita-praseodímio adicionado.

A **Figura 59** mostra a variação dos coeficientes de absorção (K) do esmalte base, do opacificante e do pigmento amarelo de zirconita-praseodímio (em função do comprimento de onda na região do visível) obtidos segundo procedimento proposto no Capítulo 7 para os pigmentos a base de zirconita. Observa-se que o esmalte base e o opacificante têm coeficientes de absorção praticamente nulos. Os valores obtidos para K do opacificante foram negativos, mas muito próximos de zero (esses valores calculados a partir das **Equações 48 e 49** são mostrados em anexo). Isso se deve ao sistema de referência usado. Como o esmalte base foi tomado como

referência no espalhamento ($S_e=I$) e como a reflectância do esmalte com o opacificante é maior do que a do esmalte base devido ao maior espalhamento provocado pelo opacificante, os seus respectivos valores de K/S são menores e os valores de K_o (**Equação 49**) são negativos. Já no esmalte com o pigmento amarelo, a absorção máxima ocorre na faixa de 400 a 420 nm, onde o coeficiente de absorção (Kp) é 9,07 decrescendo até tornar-se nulo no comprimento de onda de 520 nm..

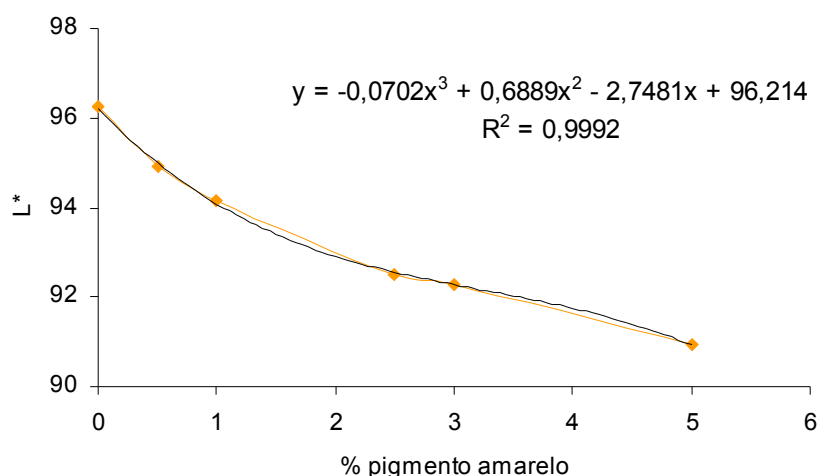


FIGURA 58 -Luminosidade dos esmaltes amarelos em função do percentual de pigmento amarelo de zirconita-praseodímio.

A razão de K/S dos esmaltes amarelos contendo pigmento e opacificante foi então, calculada a partir dos valores dos coeficientes de absorção dos componentes da mistura através da **Equação 50**. A **Figura 60** mostra a boa concordância entre os dados experimentais e os obtidos pelo modelo de K-M adaptado. Os desvios padrão são da ordem de 9,0% nos comprimentos de onda de máxima absorção (400 a 500 nm).

Os valores das reflectâncias referentes à predição do modelo adaptado foram obtidas através da **Equação 31** (inversa da relação K/S) e comparados com as reflectâncias fornecidas pelo espectrofotômetro utilizado. Os resultados são apresentados na sequência (ítem 8.6) onde também são comparados com os resultados obtidos seguindo o método proposto por Eppler.

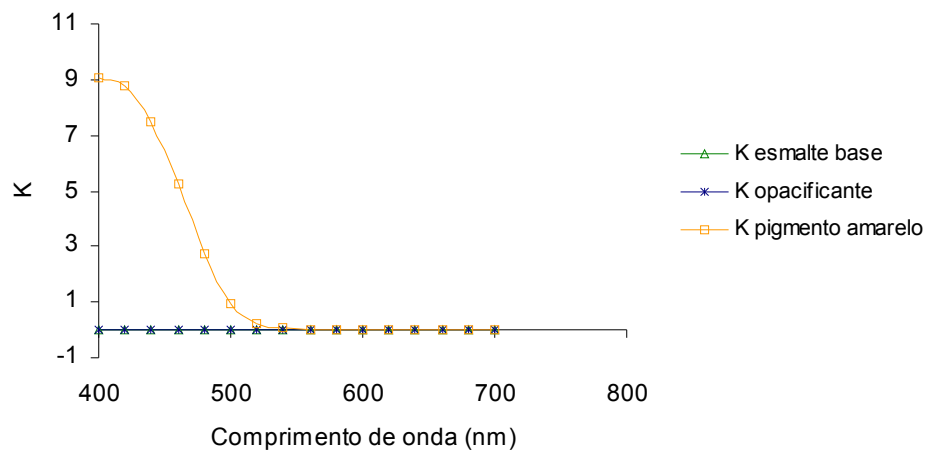


FIGURA 59 -Coeficientes de absorção (K) do pigmento amarelo, do opacificante e do esmalte base.

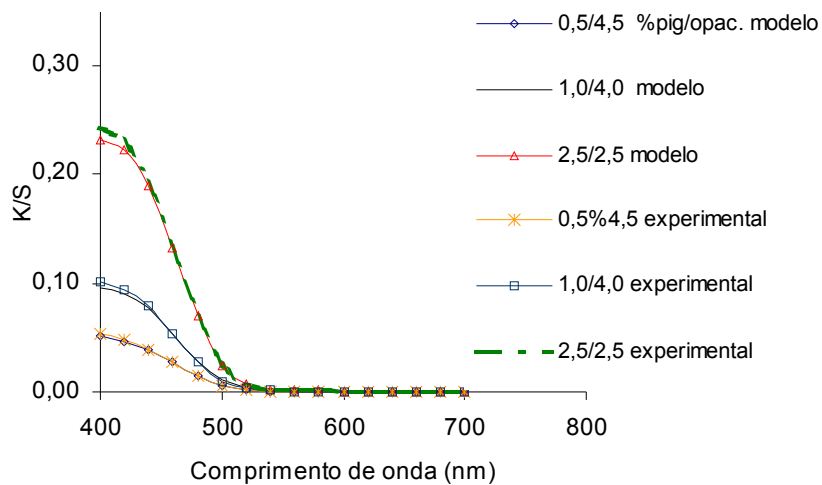


FIGURA 60 -Função de Kubelka-Munk dos esmaltes amarelos: experimental e obtida a partir do modelo de K-M adaptado.

8.2 ESMALTES AZUIS

As **Figuras 61 e 62** mostram a microestrutura de dois dos esmaltes azuis preparados. Assim como nos esmaltes amarelos, nos esmaltes azuis também observa-se uma boa dispersão do pigmento no esmalte.

Na **Figura 63** são mostradas as curvas espectrais médias medidas nos três botoes usados na determinação das constantes ópticas do modelo de K-M adaptado aos pigmentos a base de zirconita. Observa-se novamente que, tanto o esmalte base como o esmalte com 5% de opacificante possuem curvas espectrais muito similares. No esmalte com 5% de pigmento azul de zirconita-vanádio a curva espectral apresenta uma banda de absorção (região de baixa reflectância) na faixa de 600 a 700 nm, característica da cor azul.

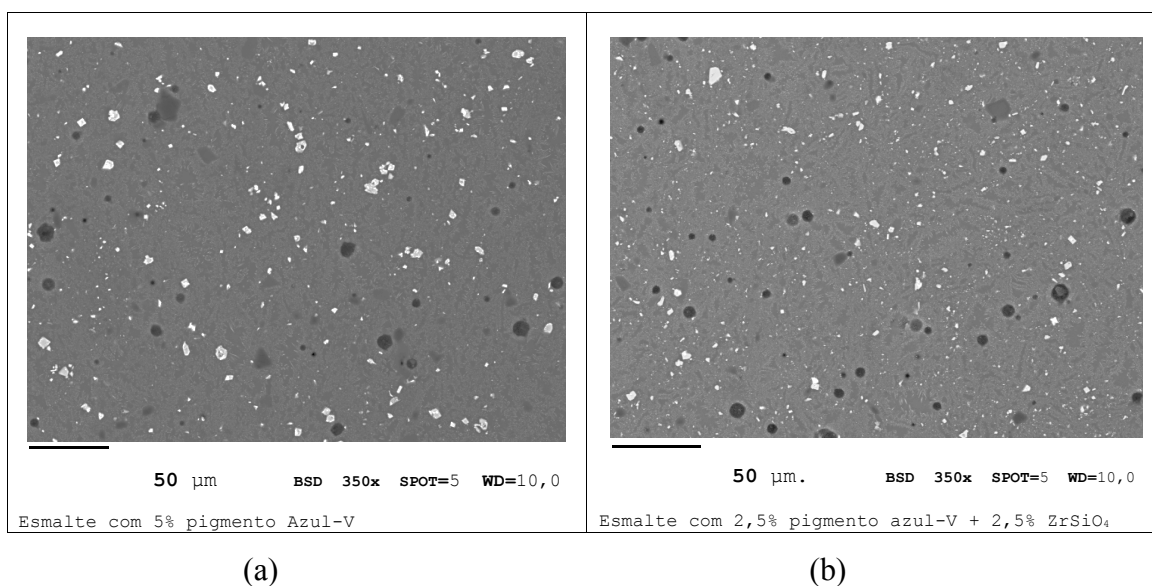


FIGURA 61 -Micrografias dos esmaltes azuis obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV); (a) esmalte azul com 5% de pigmento azul de zirconita-vanádio; (b) esmalte com 2,5% de pigmento azul de zirconita-vanádio e 2,5% de opacificante.

A **Figura 64** mostra a reflectância média dos demais esmaltes (com pigmentos e opacificante) preparados para a avaliação da eficácia do modelo na predição da cor dos mesmos. Novamente, o aumento do percentual de pigmento azul diminui o percentual de reflectância, comportamento esperado, já que o esmalte está mais saturado do pigmento, absorve mais a luz e sua luminosidade decresce.

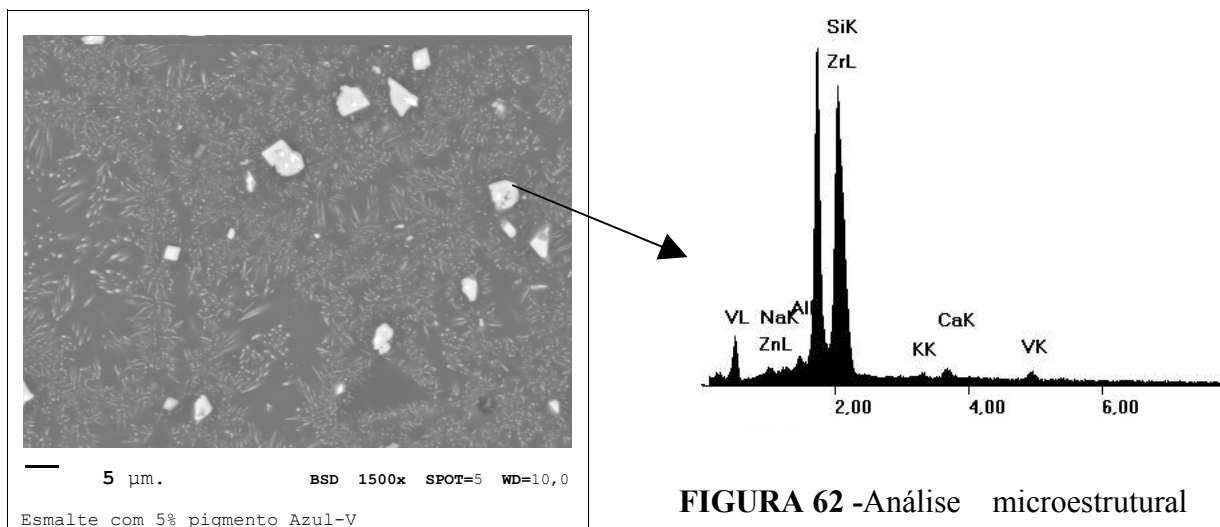


FIGURA 62 -Análise microestrutural obtida por microscopia eletrônica de varresura (MEV) do esmalte azul (5% de pigmento azul de zirconita-vanádio).

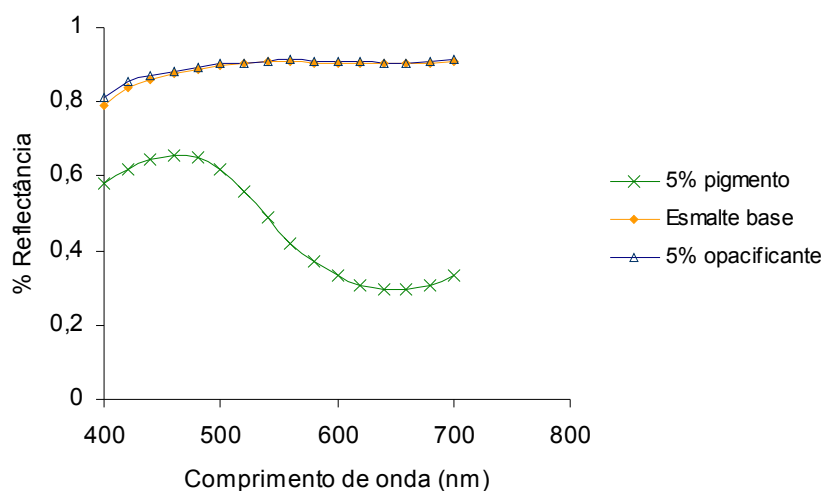


FIGURA 63 -Análise espectral experimental do esmalte base, do esmalte com 5% de opacificante e do esmalte com 5% de pigmento azul zirconita-vanádio utilizados para determinação das constantes do modelo de K-M adaptado.

Os valores das reflectâncias médias dos esmaltes azuis são mostrados na **Tabela 15** (item 8.6). Os valores de K/S foram obtidos através do mesmo procedimento já descrito para os esmaltes amarelos (anexo). A **Figura 65** mostra a razão de K/S em função dos comprimentos de onda de todos esmaltes azuis preparados.

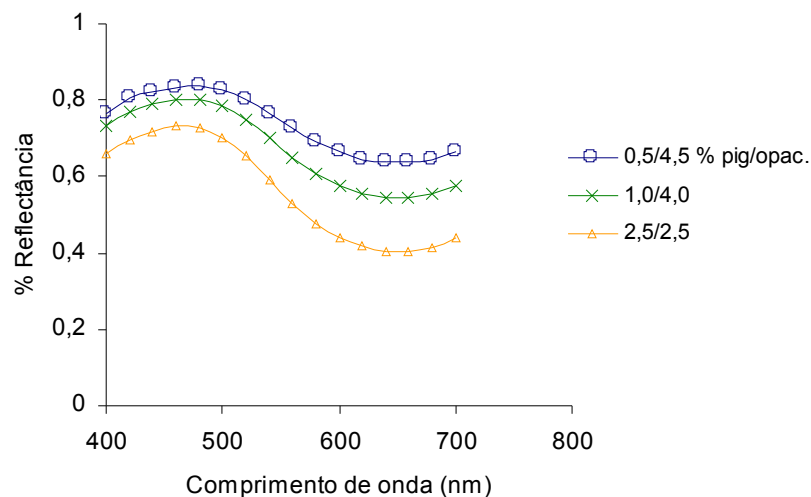


FIGURA 64 -Análise espectral experimental dos esmaltes azuis formulados para verificação da performance do modelo de K-M adaptado.

A **Figura 66** mostra a reflectância média dos três corpos de prova do esmalte azul com 5% de pigmento azul de zirconita-vanádio e seus respectivos desvios nos comprimentos de onda de 580 a 700 nm (região de desvios maiores). O valor médio do desvio padrão nessa região é de 0,9%.

Na **Figura 67** é mostrada a variação da razão de K/S em função do percentual de pigmento azul nos esmaltes nos comprimentos de onda de máxima absorção. Verifica-se um aumento linear de K/S com o aumento do percentual do pigmento azul de zirconita-vanádio no esmalte, mostrando novamente que o modelo de K-M de uma constante é válido, ou seja, o espalhamento (S) provocado por esse pigmento é independente do comprimento de onda, comprovando a validade da hipótese de que o espalhamento provocado pelo opacificante, pigmentos zirconita e esmalte base são os mesmos ($S_o=S_p=S_e=I$).

As coordenadas colorimétricas (sistema CIELAB) desses esmaltes também foram medidas. Nas **Figuras 68 e 69** são mostrados os valores obtidos de L^* (luminosidade) e $-b$ (azul) em função do percentual do pigmento azul adicionado ao esmalte. Assim, como para os esmaltes amarelos, nos esmaltes azuis esses parâmetros também não são relacionados de maneira sistemática com a concentração do pigmento no esmalte e, observa-se que o valor de L^* também varia, pois há uma interação desse parâmetro com o parâmetro $-b$, dificultando a interpretação dos resultados e a utilização dos mesmos no ajuste de formulações. Já a **Figura 67** mostra mais

claramente a dependência da cor dos esmaltes (absorção) com o percentual de pigmento adicionado.

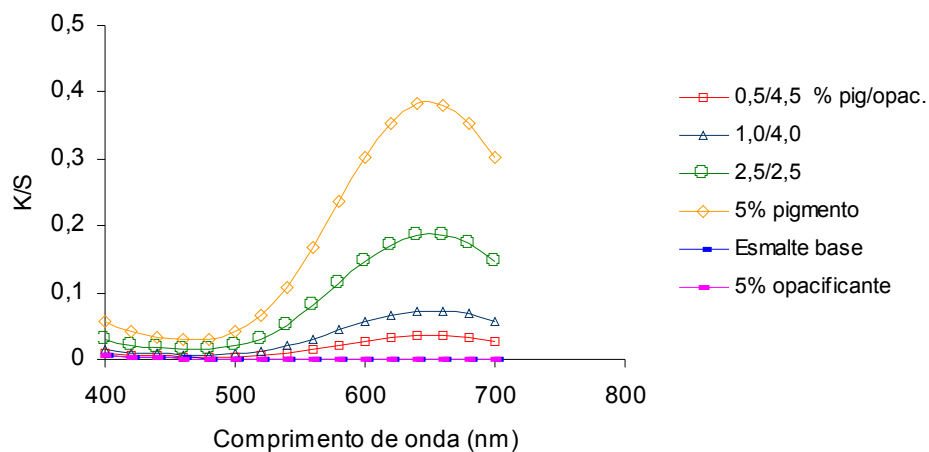


FIGURA 65 -Função de Kubelka-Munk do esmalte base e dos esmaltes azuis, calculadas a partir das análises espectrais experimentais.

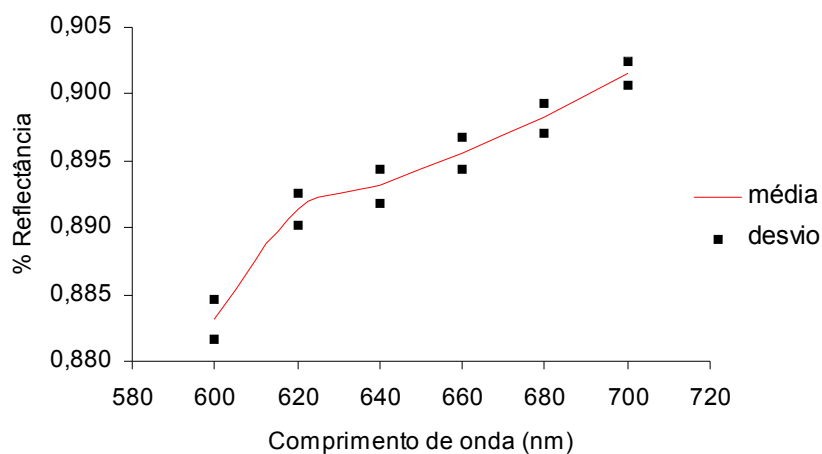


FIGURA 66 -Reflectância média dos esmaltes azuis com 5% de pigmento azul de zirconita-vanádio e seus respectivos desvios.

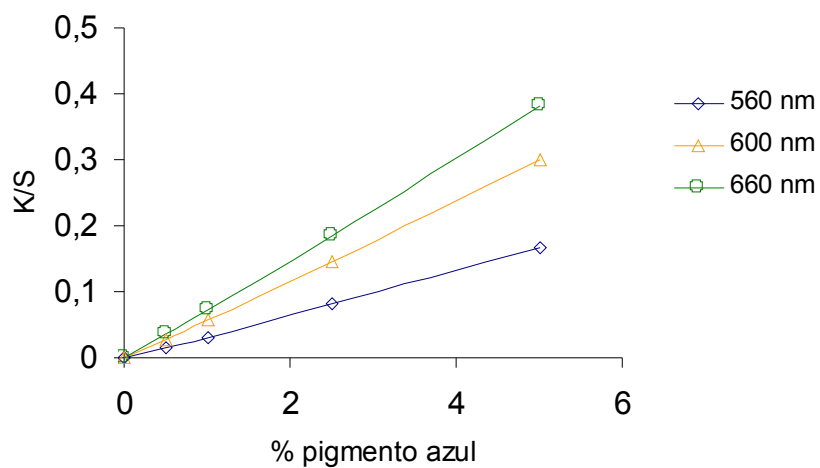


FIGURA 67 -Absorção de K-M em função da concentração de pigmento azul de zirconita-vanádio no esmalte.

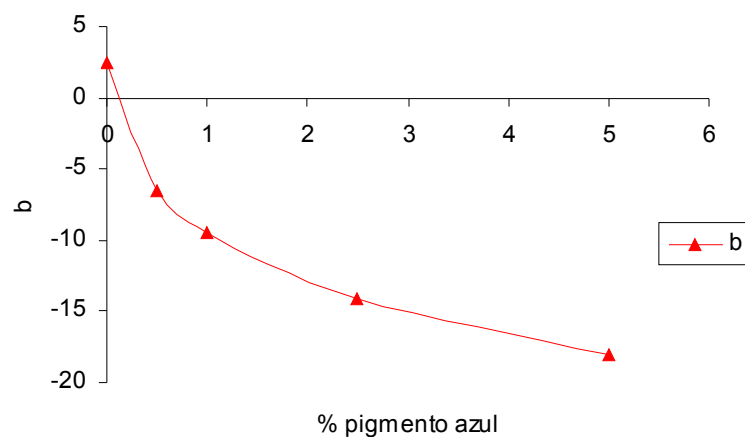


FIGURA 68 -Parâmetro -b (azul) do sistema CIELAB dos esmaltes azuis em função do percentual de pigmento azul de zirconita-vanádio adicionado.

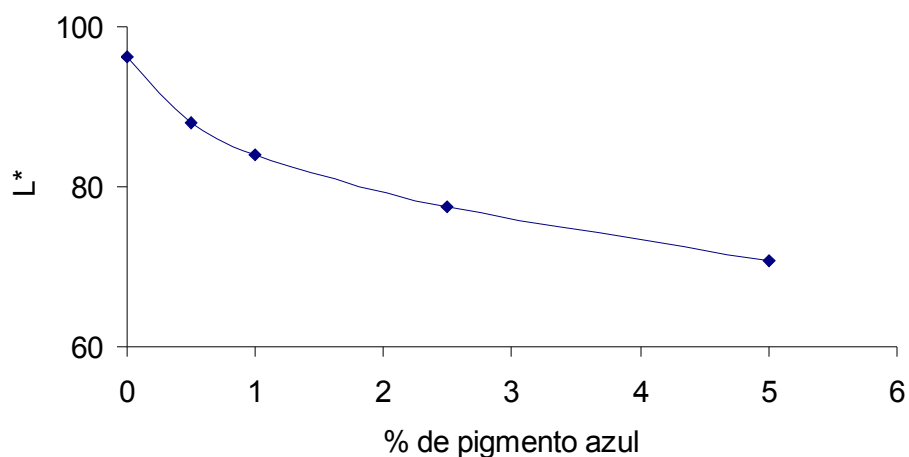


FIGURA 69 -Luminosidade dos esmaltes azuis em função do percentual de pigmento azul de zirconita-vanádio.

A **Figura 70** mostra a dependência dos coeficientes de absorção calculados para o esmalte base, opacificante e pigmento (segundo procedimento proposto no Capítulo 7) em função do comprimento de onda. Os valores de K_o (coeficiente de absorção do opacificante) são negativos, mas próximos de zero, devido ao sistema de referência usado (os valores obtidos são mostrados em anexo). Observa-se que o pigmento azul de zirconita-vanádio quando disperso no esmalte proporciona absorção da luz na faixa de 600 a 700 nm, com uma absorção máxima em 660 nm. Por isso, as reflectâncias dos esmaltes contendo esse pigmento (**Figuras 63 e 64**) apresentam um decréscimo nessa região.

Com os valores obtidos para os coeficientes de absorção do pigmento azul de zirconita-vanádio (K_p), do esmalte base (K_e) e do opacificante (K_o) a razão K/S para as misturas de ambos foi prevista a partir da **Equação 50**. A **Figura 71** mostra a excelente concordância entre os valores experimentais e os fornecidos pelo modelo de K-M adaptado.

Os valores das reflectâncias previstas pelo modelo adaptado são obtidas através da equação inversa de K/S e, são mostrados e comparados com os valores experimentais no item 8.6, na seqüência.

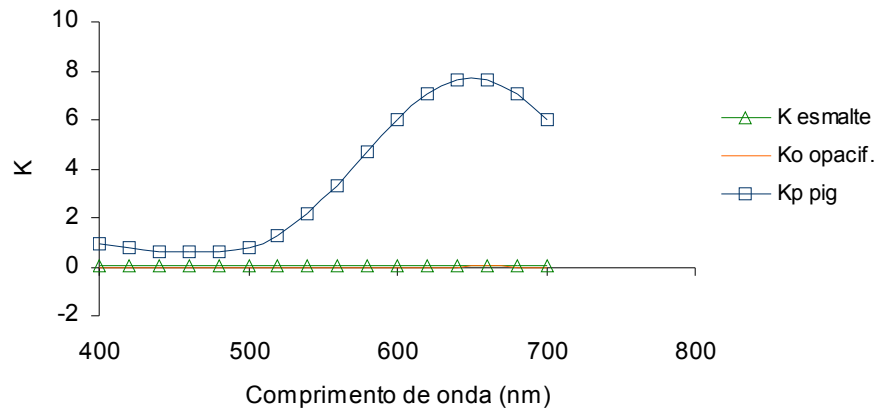


FIGURA 70 -Coeficientes de absorção (K) do pigmento azul zirconita-vanádio, do opacificante silicato de zircônio e do esmalte base.

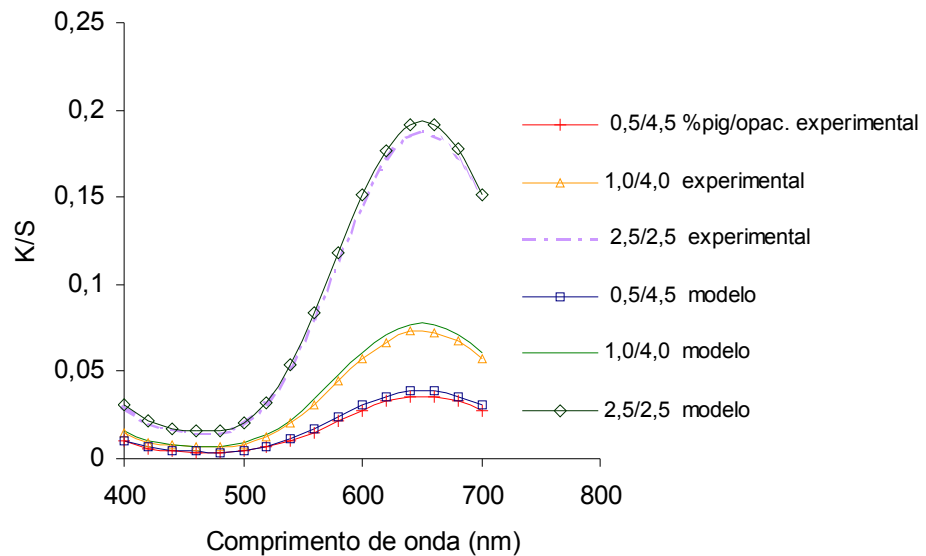


FIGURA 71 -Função de Kubelka-Munk experimental e obtida a partir do modelo de K-M adaptado dos esmaltes azuis contendo o pigmento azul zirconita-vanádio e opacificante silicato de zircônio.

8.3 RESPOSTA DO MODELO: ESMALTES VERDES

Dois esmaltes verdes foram preparados pela mistura dos pigmentos amarelo de zirconita-praseodímio e azul de zirconita-vanádio no esmalte base nas respectivas razões: 65/35 (3,25% amarelo + 1,75% azul) e 70/30 (3,50% amarelo + 1,50% azul).

A **Figura 72** mostra a micrografia do esmalte verde (65/35) após a queima com a análise de espectroscopia de dispersão de energia (EDS) identificando os pigmentos e mostrando a dispersão deles no esmalte.

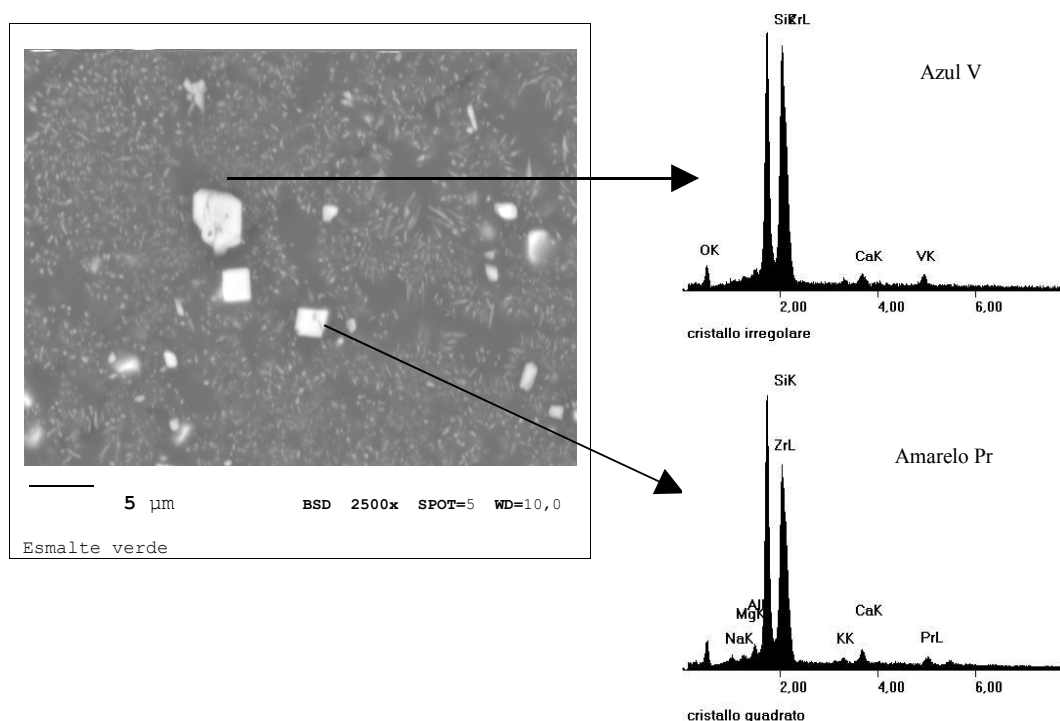


FIGURA 72 -FIGURA 72 -Análise microestrutural do esmalte verde com 3,25% de pigmento amarelo de zirconita-praseodímio e 1,75% de pigmento azul de zirconita-vanádio (razão 65/35) obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A **Figura 73** mostra as curvas espectrais construídas com os valores médios de reflectância dos esmaltes verdes. Como o pigmento amarelo de zirconita-praseodímio produz absorção principal da luz em comprimentos de onda abaixo de 500 nm e o pigmento azul zirconita-vanádio possui absorção principal acima de 560 nm a mistura desses dois pigmentos (mistura subtrativa de cores) produz uma banda de reflectância entre 500 e 560 nm, característica da cor verde, como mostra a **Figura 73**. O esmalte com a razão de pigmento amarelo e azul de

70/30 apresenta um pequeno aumento na reflectância na região de 600 a 700 nm. Esse pequeno aumento na reflectância deve-se à maior quantidade do pigmento amarelo presente nesse esmalte em relação ao esmalte verde com a razão 65/35, já que o pigmento amarelo produz reflectância significativa nessa região de comprimento de onda.

Com os valores obtidos previamente para os coeficientes de absorção, Kp , dos pigmentos amarelo de zirconita-praseodímio e azul de zirconita-vanádio e do esmalte base (itens 8.1 e 8.2) foi possível calcular e, então, prever a razão K/S desses dois esmaltes verdes através da **Equação 51**. As **Figuras 74 e 75** mostram a boa concordância entre os valores de K/S previstos e os experimentais.

As reflectâncias previstas pelo modelo de K-M adaptado para esses esmaltes verdes são obtidas através da **Equação 33**. Os resultados são apresentados na seqüência (item 8.6) e também comparados com os obtidos seguindo o procedimento de Eppler (1990).

As coordenadas colorimétricas dos esmaltes verdes são apresentadas na **Tabela 13**. Os valores de luminosidade (L^*) indicam que o esmalte verde 70/30 está levemente mais claro e mais amarelo (valor de $+b$ maior) e conseqüentemente menos verde (valor de $+a$ menor) concordando com as curvas espectrais desses esmaltes apresentadas na **Figura 73**.

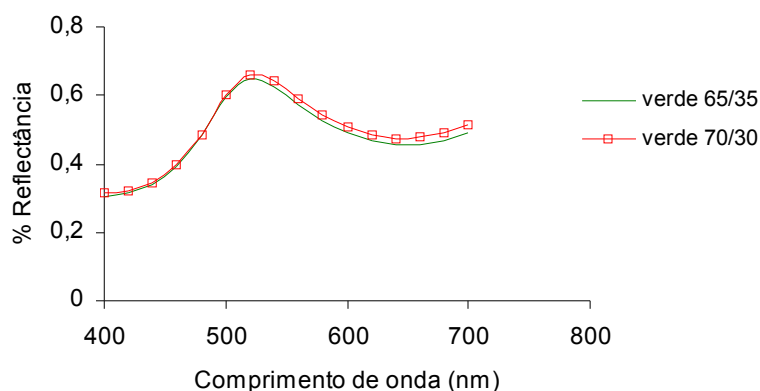


FIGURA 73 -Análise espectral experimental dos esmaltes verdes.

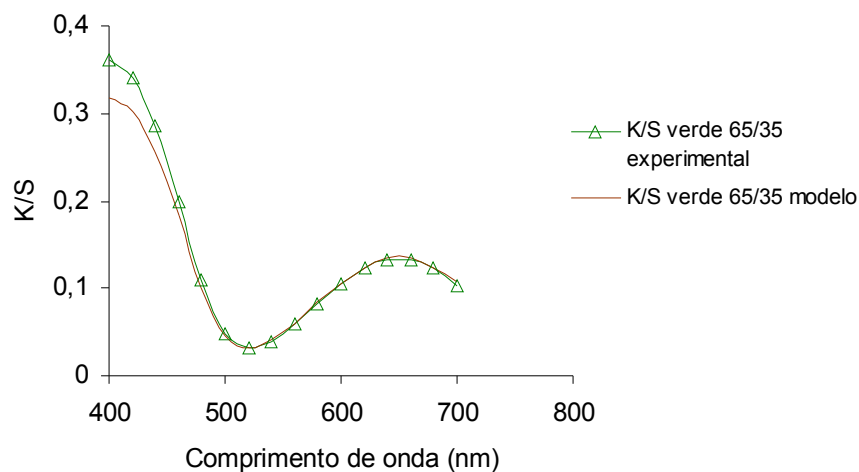


FIGURA 74 -Função de Kubelka-Munk experimental e obtida a partir do modelo de K-M adaptado do esmalte verde contendo o pigmento amarelo de zirconita-praseodímio e azul de zirconita-vanádio na razão de 65/35.

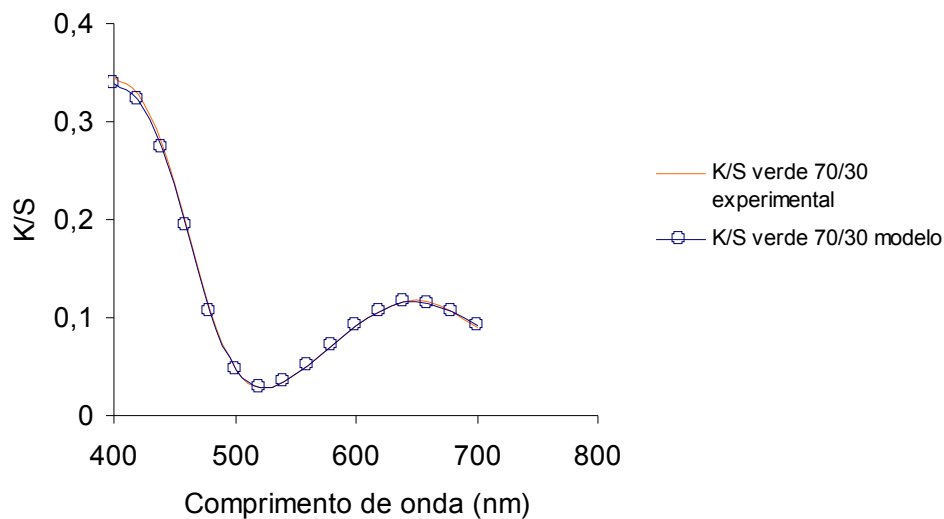


FIGURA 75 -Função de Kubelka-Munk experimental e obtida a partir do modelo de K-M adaptado do esmalte verde contendo o pigmento amarelo de zirconita-praseodímio e azul de zirconita-vanádio na razão de 70/30.

TABELA 13 - Parâmetros L^* , a^* , b^* (CIELAB) dos esmaltes verdes produzidos.

Esmalte verde	L^*	a^*	b^*
---------------	-------	-------	-------

65/35	78,69	-11,57	14,96
70/30	79,69	-10,87	16,26

8.4 ESMALTES VERMELHOS

A **Figura 76** mostra a microestrutura do esmalte vermelho com 5% de pigmento zirconita- Fe_2O_3 após a queima.

Os valores médios das reflectâncias dos esmaltes vermelhos, bem como os valores de K/S foram calculados de maneira idêntica ao procedimento descrito para os esmaltes amarelos. As análises espectrais referentes a esses valores médios de reflectância são apresentadas nas **Figuras 77 e 78**. As curvas espectrais dos esmaltes contendo o pigmento vermelho zirconita- Fe_2O_3 apresentam uma banda de absorção (baixa reflectância) entre 400 e 500 nm e uma banda de alta reflexão de 650 a 700 nm, característica da cor vermelha. Novamente verifica-se que com o aumento do percentual de pigmento nos esmaltes a reflectância decresce em todos comprimentos de onda, pois a absorção da luz provocada pelo aumento do percentual de pigmento aumenta (como mostra claramente a **Figura 79**).

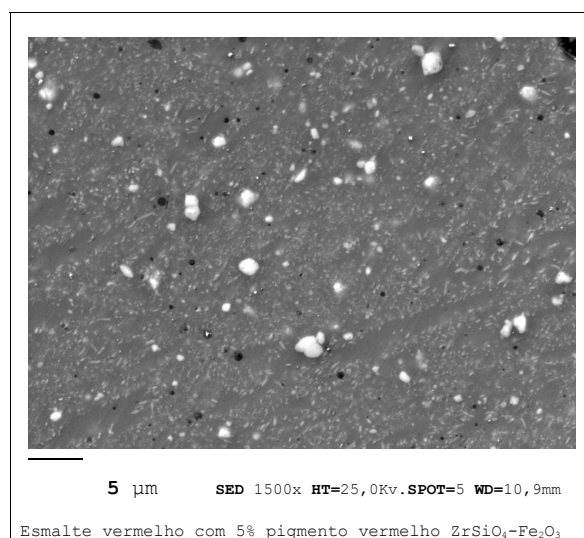


FIGURA 76 -Micrografia do esmalte vermelho (5% de pigmento zirconita- Fe_2O_3) obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A **Figura 80** mostra a dependência linear da razão absorção de K-M (K/S) dos esmaltes vermelhos em função do percentual de pigmento vermelho zirconita- Fe_2O_3 adicionado. Verifica-se, novamente, a validade do modelo de K-M de uma constante, comprovando a validade da hipótese assumida de que o espalhamento dos pigmentos a base de zirconita, do opacificante e

esmalte base são idênticos e constantes em toda faixa de comprimento de onda. Portanto, para todos pigmentos a base de zirconita usados foi comprovada a validade dessa hipótese.

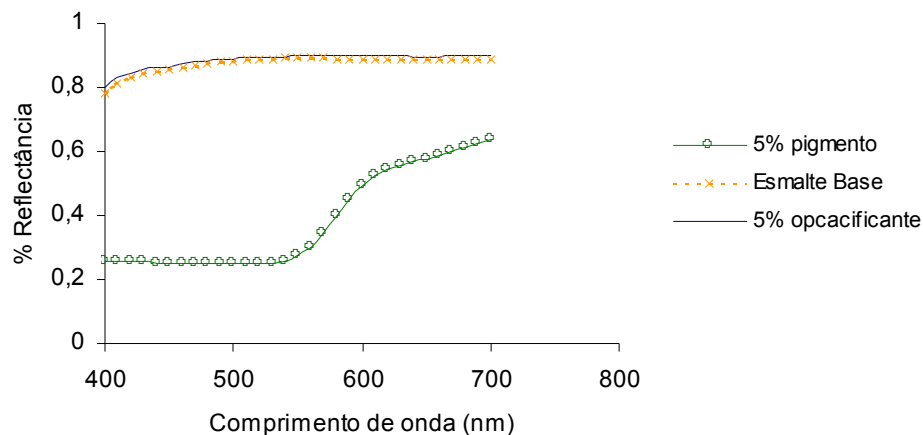


FIGURA 77 -Análise espectral experimental do esmalte base, do esmalte com 5% de opacificante e do esmalte com 5% de pigmento vermelho zirconita- Fe_2O_3 utilizados para obtenção das constantes do modelo de K-M adaptado.

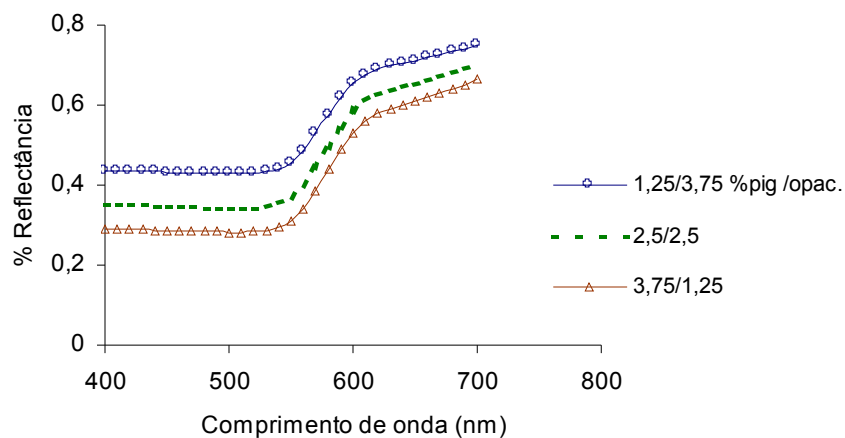


FIGURA 78 -Análise espectral experimental dos esmaltes vermelhos (contendo pigmento e opacificante) formulados para verificação da performance do modelo de K-M adaptado.

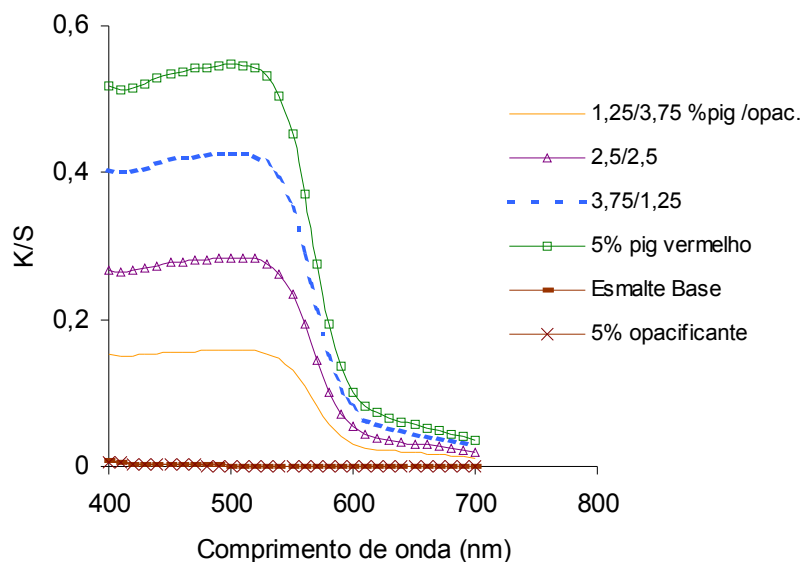


FIGURA 79 -Função de Kubelka-Munk do esmalte base, do esmalte com 5% de opacificante e dos esmaltes vermelhos (calculadas a partir das análises espectrais experimentais).

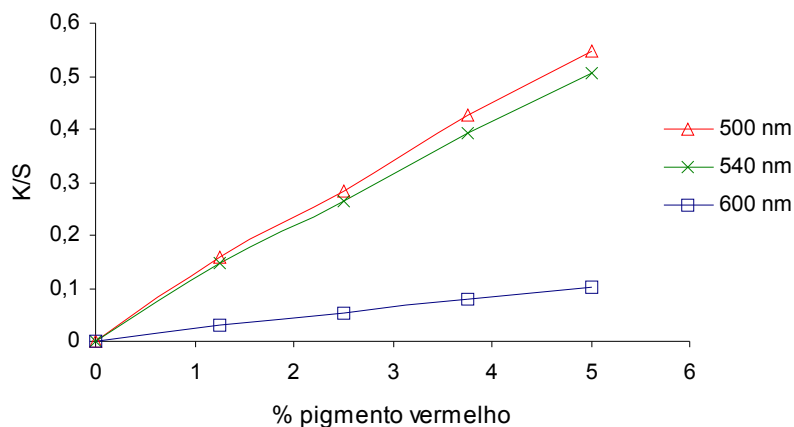


FIGURA 80 -Absorção de K-M em função da concentração de pigmento vermelho zirconita- Fe_2O_3 no esmalte.

A **Figura 81** mostra a variação dos coeficientes de absorção do esmalte base, do opacificante e do pigmento vermelho zirconita- Fe_2O_3 em função do comprimento de onda. Assim como nos esmaltes amarelos e azuis, os valores do coeficiente de absorção do opacificante são

negativos, mas muito próximos de zero. Já o pigmento vermelho zirconita- Fe_2O_3 (**Figura 81 (a)**) tem absorção máxima na faixa de 400 a 550 nm e, por isso as curvas espectrais dos esmaltes que o contém apresentam um decréscimo no percentual de reflectância nessa região.

Os valores do coeficiente de absorção do pigmento zirconita- Fe_2O_3 , do opacificante e do esmalte foram usados para a predição da razão K/S (em todos comprimentos de onda) dos esmaltes contendo ambos, a partir da **Equação 50**. A **Figura 82** mostra a boa concordância entre os valores experimentais e os obtidos pelo modelo de K-M adaptado para esses esmaltes. As curvas de reflectância previstas pelo modelo adaptado são comparadas com os valores experimentais e mostradas no item 8.6.

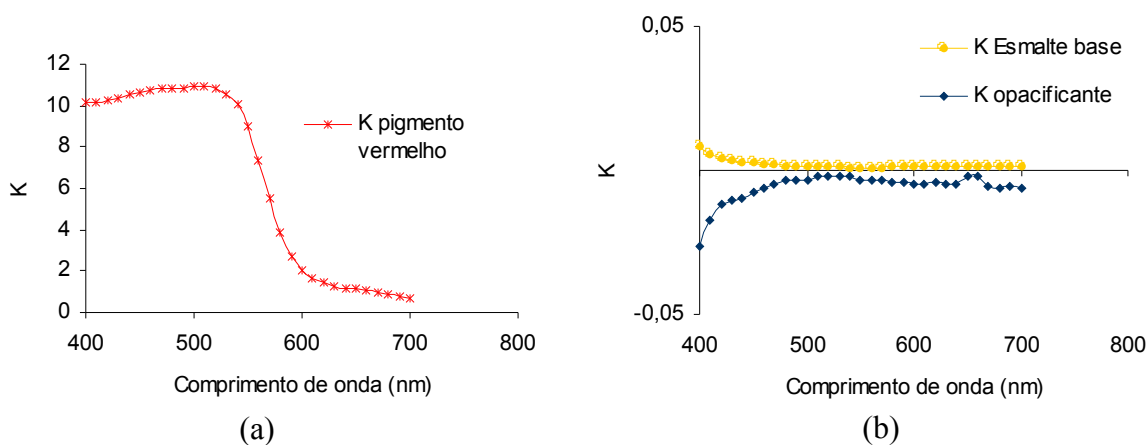


FIGURA 81 -Coeficiente de absorção: do pigmento vermelho zirconita- Fe_2O_3 (a), do opacificante silicato de zircônio e do esmalte base (b).

As coordenadas colorimétricas L^* , a^* , b^* dos esmaltes vermelhos em função do percentual de pigmento adicionado são mostradas nas **Figuras 83**. Verifica-se que a luminosidade (L^*) decresce com o aumento do percentual do pigmento vermelho zirconita- Fe_2O_3 , pois a absorção da luz provocada pelo mesmo aumenta com o aumento da quantidade de pigmento no esmalte. Embora haja um aumento significativo do percentual de pigmento vermelho adicionado ao esmalte (de 1,25% a 5,0%) observa-se que o parâmetro $+a^*$ (que indica a intensidade da cor vermelha) não é alterado proporcionalmente à concentração do pigmento (para o esmalte com 1,25% de pigmento o valor de $+a^*$ é 14,04, enquanto para o esmalte com 5% de pigmento o valor de $+a^*$ é 20,66). Observa-se, ainda que o parâmetro $+b^*$ indicador da intensidade da cor amarela também sofre alterações, (o aumento do percentual de pigmento vermelho aumenta levemente o

valor de $+b^*$) mostrando a dificuldade da utilização desses parâmetros na tomada de decisões para o ajuste ou mesmo a formulação de uma cor.

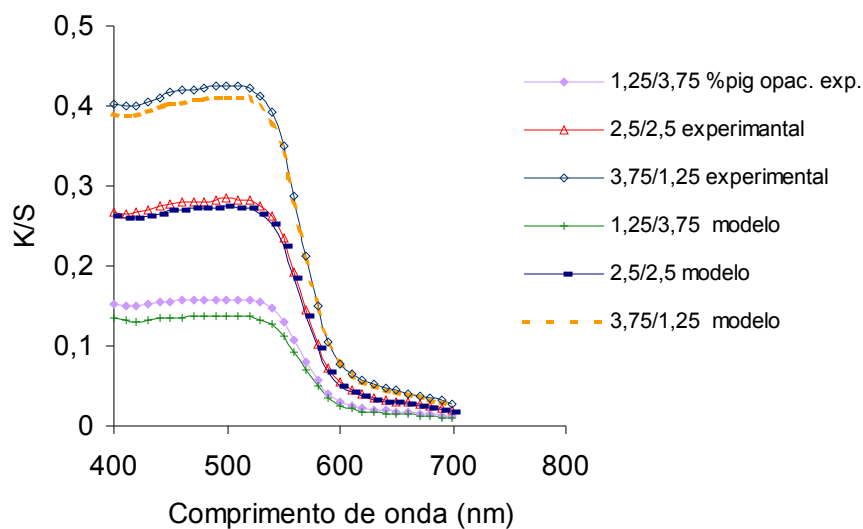
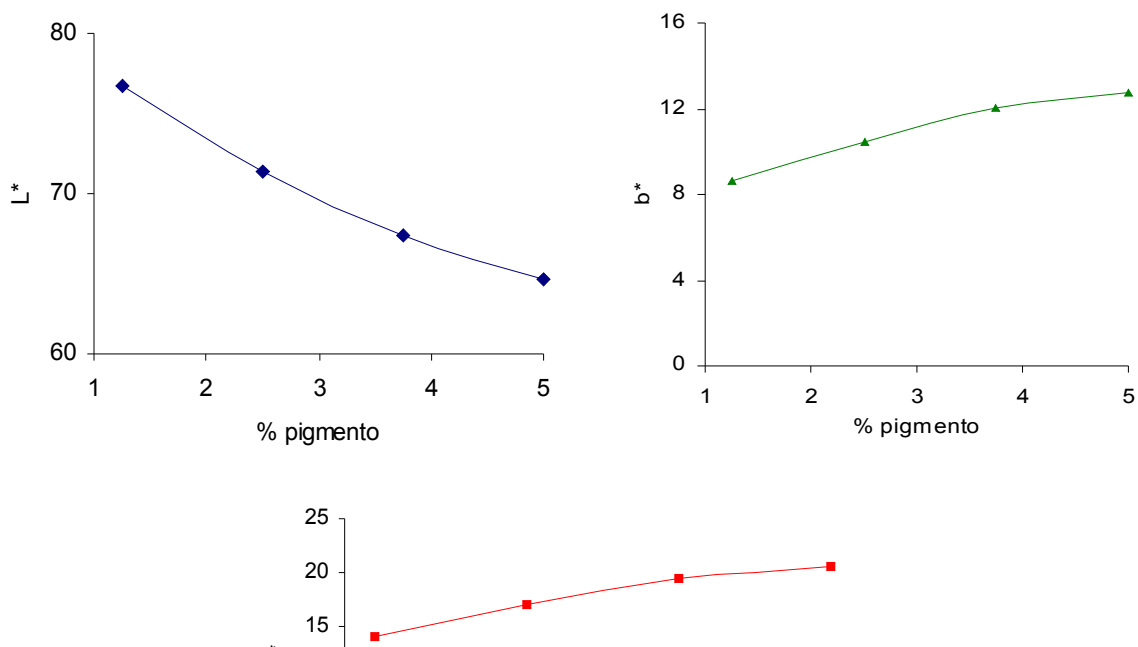


FIGURA 82 -Função de Kubelka-Munk experimental e obtida a partir do modelo de K-M adaptado dos esmaltes vermelhos com pigmento vermelho zirconita- F_2O_3 e opacificante.



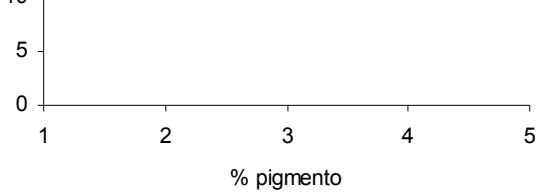


FIGURA 83 -Parâmetros colorimétricos (L^* , a^* , b^*) do sistema CIELAB dos esmaltes vermelhos em função do percentual de pigmento vermelho zirconita- Fe_2O_3 adicionado.

8.5 ESMALTES PRETOS

A **Figura 84** mostra a microestrutura dos esmaltes pretos após a queima. Observa-se que há tendência de aglomeração do pigmento preto espinélio (Ni-Fe-Cr). Esta aglomeração também pôde ser detectada a olho nu.

(a)

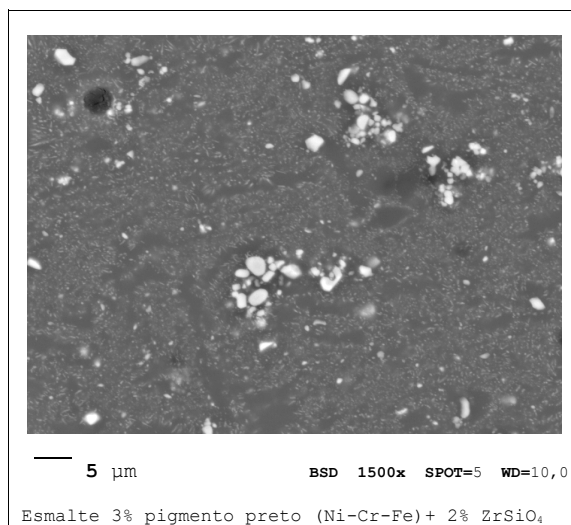
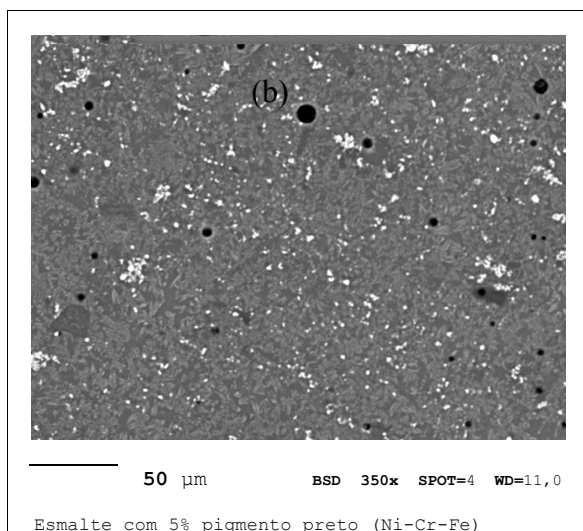


FIGURA 84 -Micrografias dos esmaltes pretos obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV): (a) 5% Ni-Fe-Cr (b) 3% Ni-Fe-Cr e 2% de opacificante.

A distribuição granulométrica do pigmento espinélio preto (Ni-Fe-Cr) é muito estreita e monomodal com tamanho de partícula médio de 2,03 μm (ver em anexo). Além disso, sua densidade (5,408 g/cm^3) é significativamente maior que a do opacificante e demais pigmentos usados. Esses fatores provavelmente ocasionaram problemas reológicos na preparação dos esmaltes evitando, assim, uma boa dispersão desse pigmento nos esmaltes.

A **Figura 86** mostra a microestrutura do esmalte preto com 5% de pigmento espinélio (Ni-Fe-Cr) após a queima (juntamente com a análise EDS que identifica as partículas do pigmento presentes). Os demais cristais tratam-se da zirconita formada durante a queima, produto da reação da sílica com o óxido de zircônio, ambos presentes na frita.

Como para os esmaltes pretos foi necessária a determinação do coeficiente de espalhamento (Sp) do pigmento espinélio preto (Ni-Fe-Cr) por esse se tratar de um pigmento de estrutura cristalina diferente da zirconita, e conseqüentemente proporcionar um espalhamento diferente desta, foi preparado um corpo de prova formado pela mistura desse pigmento com o opacificante para a o cálculo de Sp , conforme descrito no Capítulo 7 (item 7.3). As análises espectrais dos quatro esmaltes usados para o cálculo das constantes ópticas dos componentes são mostradas na **Figura 86**.

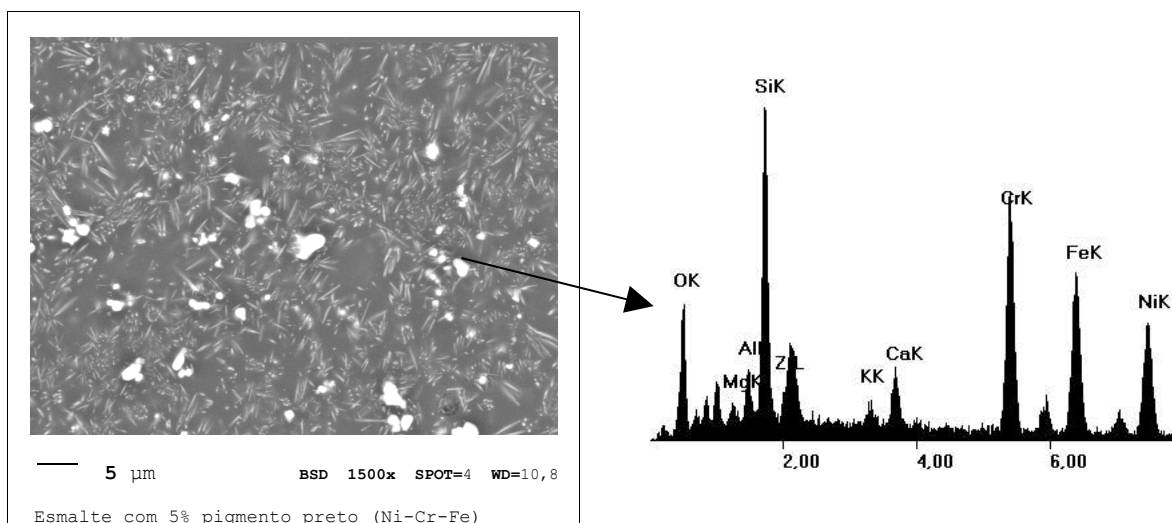


FIGURA 85 -Análise microestrutural obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) do esmalte preto com 5% de pigmento espinélio Ni-Fe-Cr.

O esmalte base e o esmalte com 5% de opacificante são brancos e por isso a reflectância espectral de ambos é alta e constante em todos os comprimentos de onda, visto que esses esmaltes não absorvem a luz em nenhum comprimento de onda específico da região do visível. Já nos esmaltes contendo o pigmento preto a reflectância espectral também é constante em toda região do visível, mas os percentuais são baixos (< 20%), pois a presença desse pigmento nos esmaltes provoca alta absorção da luz em todos comprimentos de onda, diminuindo, assim, o percentual de luz refletida.

As curvas espectrais dos demais esmaltes pretos são mostradas na **Figura 87**. A reflectância dos esmaltes diminui com o aumento do percentual de pigmento preto, pois a absorção provocada pela presença do mesmo aumenta, como mostra também a **Figura 88**.

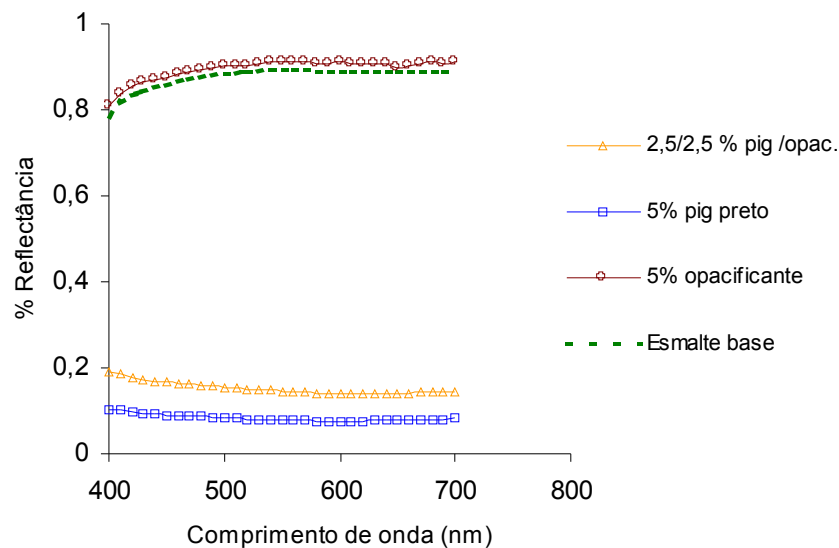


FIGURA 86 -Análises espectrais experimentais dos esmaltes utilizados para determinação das constantes do modelo de K-M adaptado para predição da cor dos esmaltes pretos.

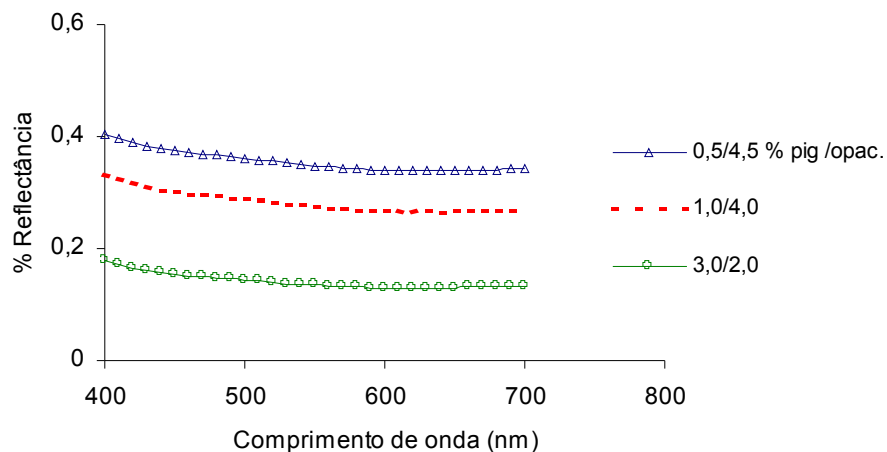


FIGURA 87 -Análise espectral experimental dos esmaltes pretos formulados para verificação da performance do modelo de K-M adaptado.

As **Figuras 89, 90 e 91** mostram as constantes ópticas calculadas a partir dos dados de reflectância (corrigidos pela correção de Saunderson) segundo procedimento proposto no Capítulo 7. Verifica-se novamente que os coeficientes de absorção do esmalte base e do opacificante são praticamente nulos e, os valores de K_0 são negativos devido ao sistema de

referência. Os valores de Kp do pigmento preto ($Kp \approx 30$) em função do comprimento de onda são significativamente maiores do que os dos demais pigmentos avaliados ($Kp \approx 10$). Isso mostra o alto poder absorvente ou de tingimento deste pigmento.

Os valores de Sp do pigmento preto também são negativos devido ao sistema de referência e indicam que o espalhamento provocado por este pigmento é menor do que o espalhamento proporcionado pelo opacificante e os cristais de zirconita do esmalte ($Se=Sp=1$). Nesse caso a absorção da luz pelo pigmento preto espinélio (Ni-Fe-Cr) é de extrema importância e suas características de espalhamento são de importância secundária. Já para o esmalte base e o opacificante a absorção é irrelevante ($K \approx$ zero), enquanto o espalhamento que provocam é de significativo.

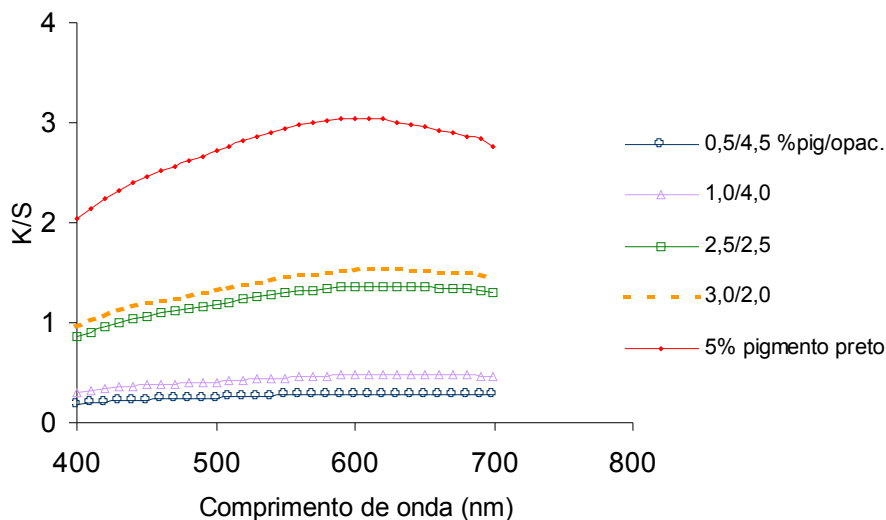


FIGURA 88 -Função de Kubelka-Munk do esmalte base, do esmalte com 5% de opacificante e dos esmaltes pretos (calculadas a partir das análises espectrais experimentais).

Com os coeficientes de absorção (K) do esmalte base, do opacificante, do pigmento e o coeficiente de espalhamento do pigmento (Sp) os valores da razão K/S dos esmaltes pretos foram previstos através da **Equação 53**. A **Figura 92** mostra as curvas de K/S (em função do comprimento de onda) experimentais e as fornecidos pelo modelo de K-M adaptado.

A **Figura 93** mostra a variação da razão de K/S em função do percentual de pigmento preto adicionado aos esmaltes. Verifica-se nesse caso que há uma dependência exponencial do aumento da razão de K/S em função do aumento do percentual de pigmento no esmalte,

principalmente para percentuais de pigmento maiores do que 3,0%. Isso é explicado pela relação do coeficiente de espalhamento (S) com a concentração de pigmento (**Figura 22**). Quando a concentração do pigmento é alta (nesse caso teores acima de 3,0%) a distância entre as partículas diminui e há interação entre a luz espalhada pelas partículas individuais, reduzindo seu poder de espalhamento e, conseqüentemente a razão de K/S aumenta de maneira não linear. Isso mostra a importância de considerar o espalhamento do pigmento preto (S_p) no modelo de K-M adaptado.

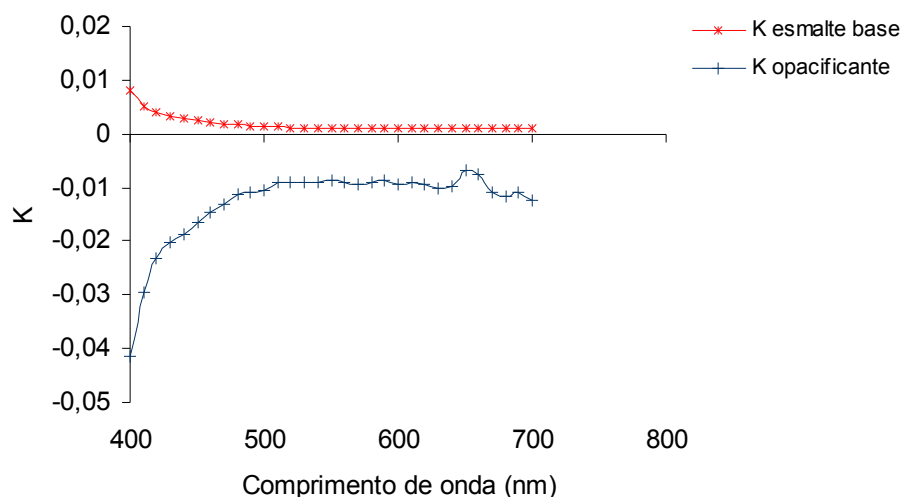


FIGURA 89 -Coeficientes de absorção do esmalte base (K_e) e do opacificante silicato de zircônio (K_o).

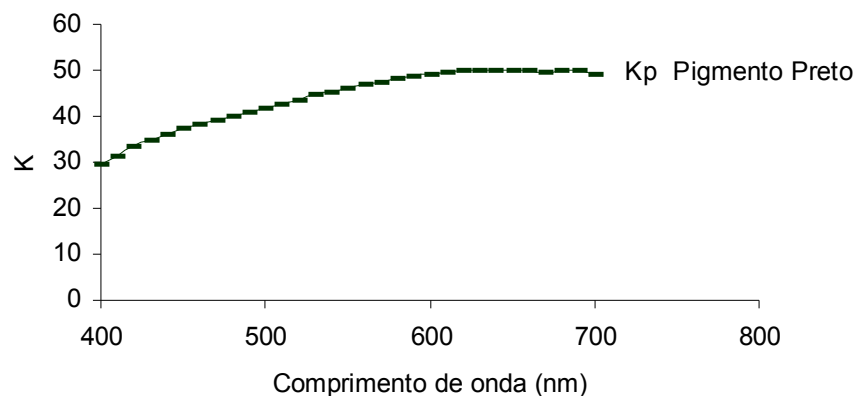


FIGURA 90 -.Coeficiente de absorção do pigmento preto espinélio (Ni-Fe-Cr).

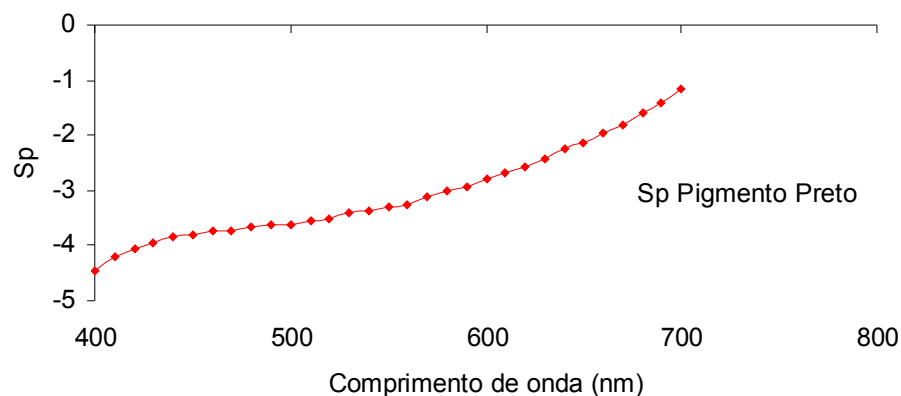


FIGURA 91 -Coeficiente de espalhamento (S_p) do pigmento preto espinélio (Ni-Fe-Cr).

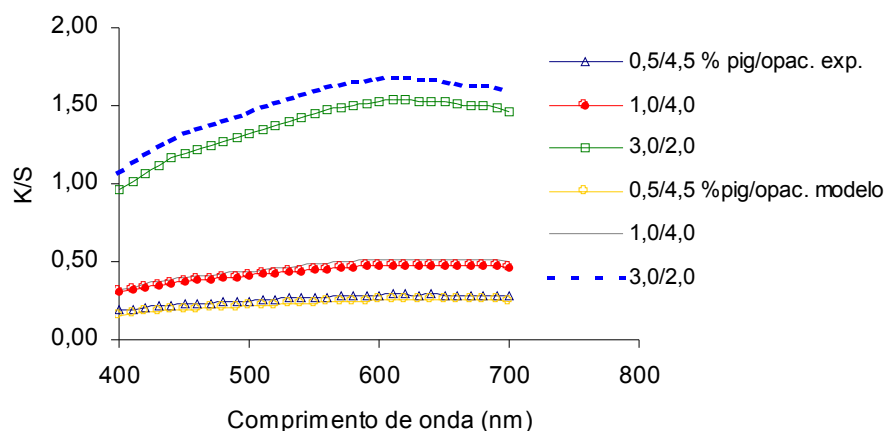


FIGURA 92 -Função de Kubelka-Munk experimental e obtida a partir do modelo de K-M adaptado dos esmaltes pretos com pigmento preto espinélio (Ni-Fe-Cr) e opacificante.

As coordenadas colorimétricas (L^* , a^* , b^*) em função do percentual de pigmento preto adicionado ao esmalte são mostradas na **Figura 94**. A luminosidade dos esmaltes diminui com o aumento do percentual de pigmento, o que é esperado já que o aumento da quantidade de pigmento presente aumenta a quantidade de luz absorvida pelo mesmo. O parâmetro a^* apresenta uma variação aleatória, ou seja, para percentuais menores do que 2,0% de pigmento preto estes são negativos, indicando a contribuição da cor verde; já para percentuais maiores os valores são

positivos, indicando a contribuição da cor vermelha. Os valores de b^* também sofrem uma inversão nos percentuais de pigmento acima de 2,0%, mas são sempre negativos, indicando assim, a contribuição da cor azul, como foi observada nos espectros destes esmaltes. Mais uma vez, verifica-se a grande dificuldade de utilização e interpretação desses parâmetros na formulação de cores. Já os resultados obtidos com o modelo de Kubelka-Munk são de fácil compreensão e possibilitam ainda a predição das curvas espectrais dos esmaltes em função do percentual de pigmento adicionado, tornando a técnica atrativa para o setor de revestimentos cerâmicos.

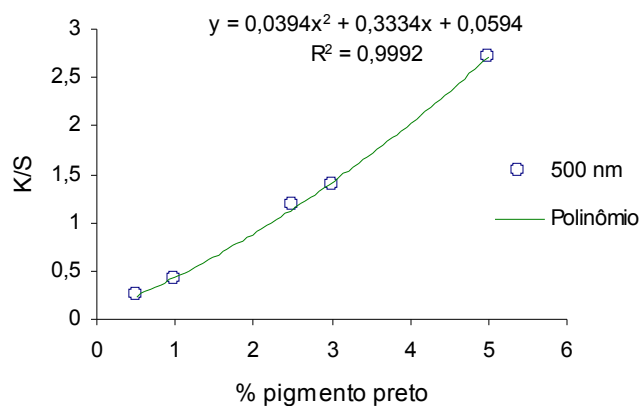
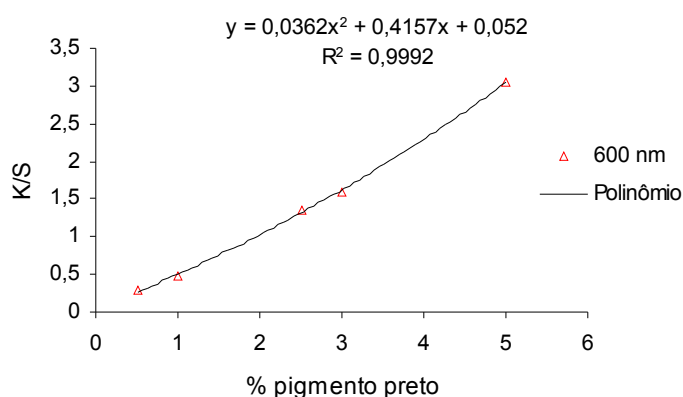
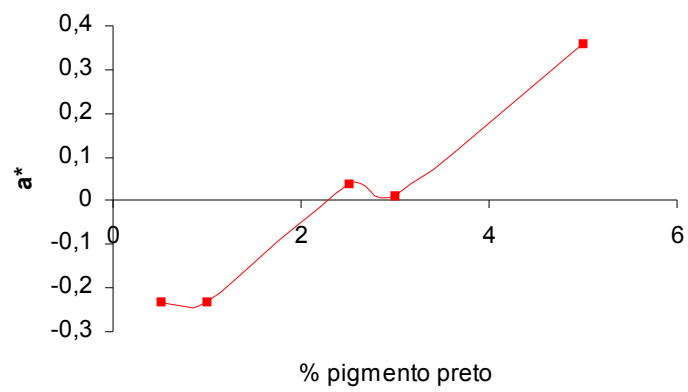
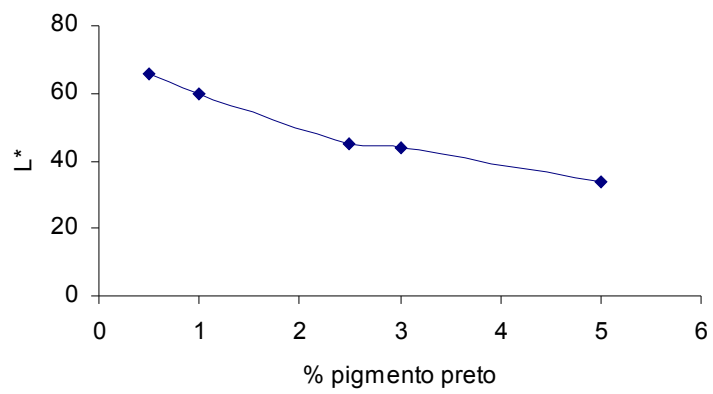


FIGURA 93 -Absorção de K-M em função da concentração do pigmento preto espinelio (Ni-Fe-Cr) no esmalte.



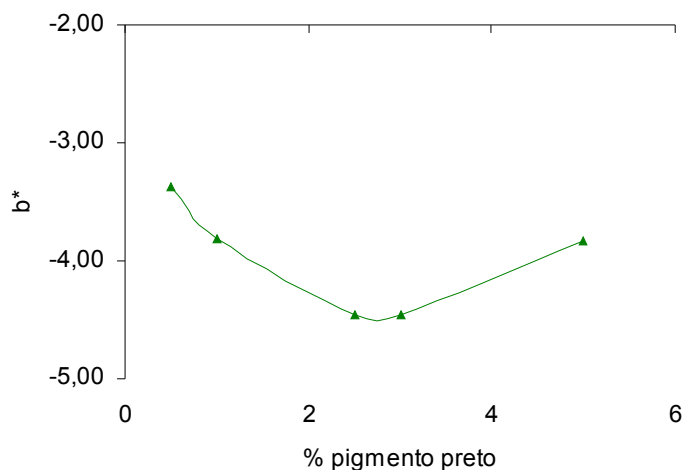


FIGURA 94 -Parâmetros L^* , a^* , b^* do sistema CIELAB em função do percentual do pigmento espinélio preto (Ni-Fe-Cr) nos esmaltes.

8.6 AVALIAÇÃO DA PERFORMANCE DO MODELO DE K-M ADAPTADO

Com os valores da razão K/S previstos pelo modelo de K-M adaptado dos esmaltes avaliados pode se obter a previsão de suas respectivas reflectâncias, ou seja, a cor. As reflectâncias dos esmaltes amarelos, azuis, verdes, vermelhos e pretos previstas pelo modelo de K-M adaptado são aqui comparadas com as reflectâncias experimentais e com as obtidas segundo o procedimento proposto por Eppler (1990).

8.6.1 Predição da Cor dos Esmaltes com o Modelo de K-M Adaptado

Os valores das reflectâncias dos esmaltes previstas pelo modelo de K-M adaptado foram obtidos através da **Equação 33** a partir dos valores da razão K/S fornecidos pelo modelo de K-M adaptado. Esses valores são apresentados nas **Tabelas 14, 15, 16, 17 e 18** e são comparados com os valores experimentais. Os desvios foram calculados e são mostrados também nessas tabelas. As respectivas curvas de reflectância (experimentais e previstas pelo modelo adaptado) para as quatro colorações de esmalte são mostradas nas **Figuras 95, 96, 97, 98, 99 e 100**.

Observa-se que há uma excelente concordância entre os valores de reflectância previstos pelo modelo e os valores experimentais, principalmente para os esmaltes amarelos, azuis e verdes (**Figuras 95, 96, 97 e 98**) em que os desvios são menores que 1,0%. Bons resultados também

foram obtidos para os esmaltes vermelhos e pretos (**Figuras 99 e 100**), embora estes sejam os que apresentaram os maiores desvios (1,5% para os esmaltes vermelhos e 2,0% para os esmaltes pretos). Os maiores desvios foram constatados nos esmaltes que continham baixo percentual de pigmento e, conseqüentemente pequenos valores de K/S ($< 0,1$). Segundo a **Figura 20** (relação do percentual de reflectância com os valores da razão K/S) pequenas variações nos valores de K/S provocam grandes alterações na reflectância, principalmente quando os valores da razão de K/S são menores que 1,0. Isso explica o fato dos valores previstos para os esmaltes com baixo percentual de pigmento apresentarem os maiores desvios.

Embora o maior desvio seja constatado para os esmaltes pretos, ressalta-se que na prática industrial há dificuldade de controle e de predição da cor em esmaltes com pigmentos pretos e opacificante. Portanto, os resultados obtidos mostram a potencialidade da técnica como ferramenta auxiliadora na formulação e ajuste de cores em esmaltes.

É importante, ainda, ressaltar que no caso dos esmaltes amarelos, azuis, verdes e vermelhos o procedimento proposto (K-M adaptado) possibilitou a predição da reflectância dos esmaltes contendo pigmento e opacificante com boa precisão sem mesmo ter feito nenhuma mistura entre ambos, mostrando também que o procedimento adotado nesse trabalho pode agilizar ainda mais a formulação e o ajuste das cores.

TABELA 14 - Reflectâncias experimentais e previstas pelo modelo de K-M adaptado para os esmaltes amarelos com seus respectivos desvios.

λ (nm)	Exp. 0,5/4,5	Modelo 0,5/4,5	Desvio	Exp. 1/4.	Modelo 1/4	Desvio	Exp. 2,5/2,5	Modelo 2,5/2,5	Desvio
400	0,5867	0,5911	0,0031	0,4959	0,5025	0,0046	0,3646	0,3706	0,0043
420	0,6004	0,6030	0,0018	0,5072	0,5117	0,0032	0,3726	0,3776	0,0036
440	0,6236	0,6245	0,0006	0,5326	0,5352	0,0019	0,3980	0,4019	0,0028
460	0,6681	0,6666	0,0010	0,5840	0,5839	0,0001	0,4531	0,4554	0,0016
480	0,7360	0,7327	0,0023	0,6662	0,6636	0,0018	0,5490	0,5493	0,0002
500	0,8150	0,8104	0,0033	0,7678	0,7634	0,0031	0,6793	0,6785	0,0005
520	0,8716	0,8669	0,0033	0,8478	0,8430	0,0034	0,7952	0,7944	0,0006
540	0,8997	0,8974	0,0016	0,8892	0,8865	0,0019	0,8614	0,8615	0,0001
560	0,9085	0,9051	0,0024	0,9032	0,8996	0,0025	0,8857	0,8859	0,0001
580	0,9057	0,9023	0,0024	0,9021	0,8981	0,0028	0,8881	0,8874	0,0005
600	0,9096	0,9076	0,0014	0,9070	0,9042	0,0020	0,8953	0,8953	0,0000
620	0,9091	0,9051	0,0028	0,9078	0,9034	0,0031	0,8996	0,8989	0,0005
640	0,9081	0,9051	0,0021	0,9072	0,9034	0,0027	0,9002	0,8989	0,0009
660	0,9048	0,9019	0,0021	0,9049	0,9011	0,0027	0,9001	0,8989	0,0008
680	0,9119	0,9098	0,0015	0,9115	0,9085	0,0021	0,9052	0,9046	0,0004
700	0,9145	0,9103	0,0030	0,9141	0,9094	0,0033	0,9084	0,9067	0,0012

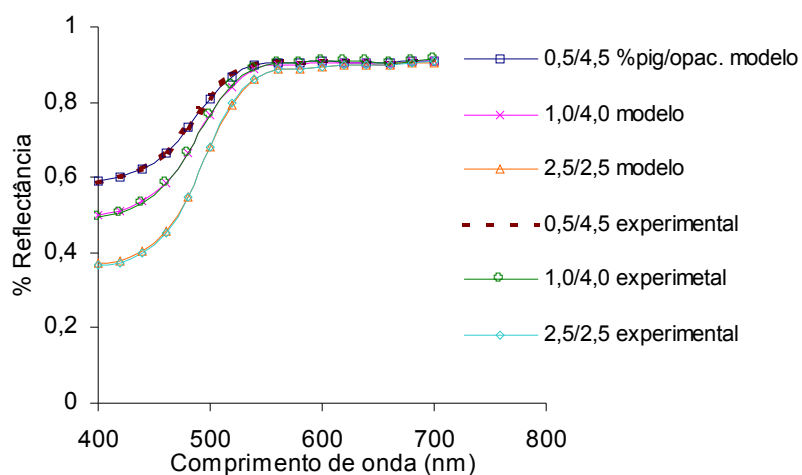


FIGURA 95 -Curvas espectrais experimentais e obtidas a partir do modelo de K-M adaptado dos esmaltes amarelos (pigmento amarelo de zirconita-praseodímio + opacificante).

TABELA 15 - Reflectâncias experimentais e previstas pelo modelo de K-M adaptado para os esmaltes azuis com seus respectivos desvios.

λ (nm)	Exp. 0,5/4,5	Modelo 0,5/4,5	Desvio	Exp. 1/4	Modelo 1/4	Desvio	Exp. 2,5/2,5	Modelo 2,5/2,5	Desvio
400	0,7665	0,7616	0,0035	0,7313	0,7264	0,0035	0,6596	0,6543	0,0037
420	0,8055	0,8004	0,0036	0,7698	0,7646	0,0037	0,6988	0,6936	0,0037
440	0,8231	0,8178	0,0037	0,7882	0,783	0,0037	0,7195	0,7146	0,0035
460	0,8335	0,8282	0,0037	0,7987	0,7934	0,0037	0,7307	0,7258	0,0035
480	0,8367	0,8313	0,0038	0,7998	0,7942	0,0040	0,7285	0,7238	0,0033
500	0,8276	0,8207	0,0049	0,7842	0,7774	0,0048	0,7035	0,6981	0,0038
520	0,8012	0,7933	0,0056	0,7479	0,7403	0,0054	0,6526	0,6470	0,0040
540	0,766	0,7565	0,0067	0,7006	0,6921	0,0060	0,5899	0,5838	0,0043
560	0,7275	0,7171	0,0074	0,6517	0,6427	0,0064	0,5288	0,5228	0,0042
580	0,6921	0,6813	0,0076	0,6085	0,5997	0,0062	0,478	0,4723	0,0040
600	0,6658	0,6546	0,0079	0,5766	0,5679	0,0062	0,4415	0,4362	0,0037
620	0,6465	0,6357	0,0076	0,5543	0,5459	0,0059	0,4169	0,4120	0,0035
640	0,6365	0,6260	0,0074	0,5427	0,5348	0,0056	0,4046	0,4001	0,0032
660	0,6366	0,6260	0,0075	0,5429	0,5351	0,0055	0,4048	0,4005	0,0030
680	0,6458	0,6355	0,0073	0,5535	0,5457	0,0055	0,4161	0,4117	0,0031
700	0,6646	0,6543	0,0073	0,5758	0,5674	0,0059	0,4399	0,4356	0,0030

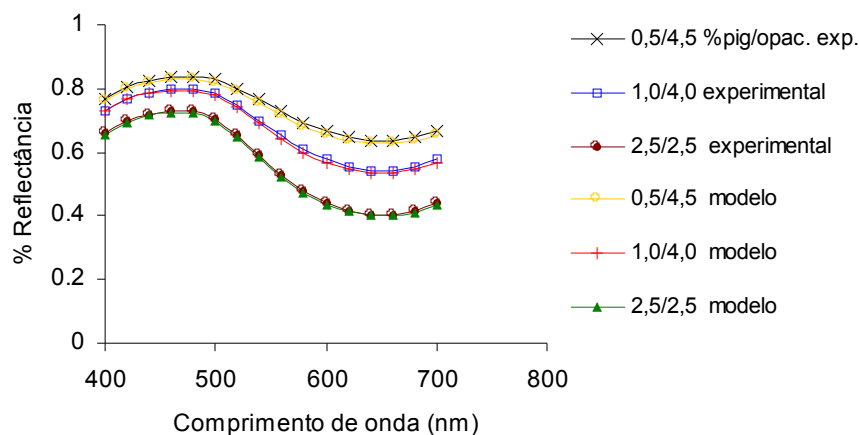


FIGURA 96 -Curvas espectrais experimentais e obtidas a partir do modelo de K-M adaptado dos esmaltes azuis (pigmento azul de zirconita-vanádio + opacificante).

TABELA 16 - Reflectâncias experimentais e previstas pelo modelo de K-M adaptado para os esmaltes verdes com seus respectivos desvios.

λ (nm)	Modelo 65/35	Exp. 65/35	Desvio	Modelo 70/30	Exp. 70/30	Desvio
400	0,3239	0,3057	0,0129	0,3148	0,3125	0,0016
420	0,3320	0,3146	0,0123	0,3225	0,3199	0,0018
440	0,3561	0,3400	0,0114	0,3464	0,3443	0,0015
460	0,4077	0,3939	0,0098	0,3983	0,3962	0,0015
480	0,4965	0,4852	0,0080	0,4889	0,4870	0,0013
500	0,6046	0,5963	0,0059	0,6034	0,6006	0,0020
520	0,6524	0,6494	0,0021	0,6624	0,6607	0,0012
540	0,6220	0,6233	0,0009	0,6390	0,6401	0,0008
560	0,5699	0,5720	0,0015	0,5898	0,5913	0,0011
580	0,5228	0,5247	0,0013	0,5441	0,5447	0,0004
600	0,4884	0,4903	0,0013	0,5106	0,5107	0,0001
620	0,4650	0,4665	0,0011	0,4877	0,4872	0,0004
640	0,4534	0,4549	0,0011	0,4761	0,4755	0,0004
660	0,4538	0,4558	0,0014	0,4766	0,4762	0,0003
680	0,4650	0,4674	0,0017	0,4876	0,4876	0,0000
700	0,4883	0,4916	0,0023	0,5106	0,5114	0,0006

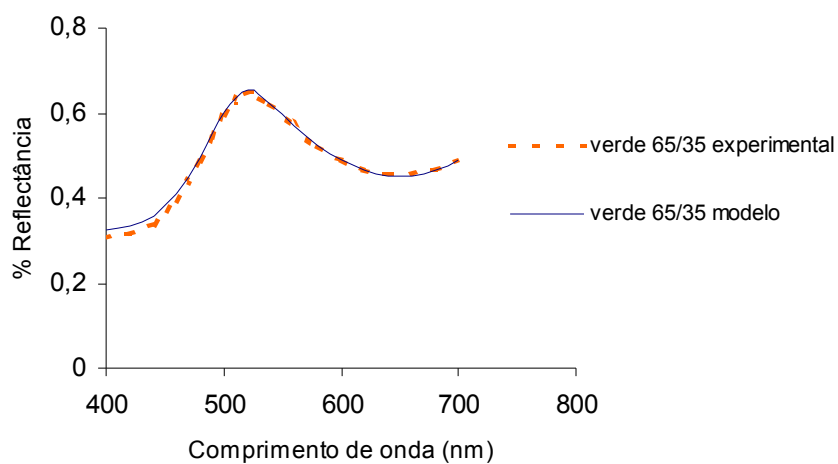


FIGURA 97 -Curva espectral experimental e obtida a partir do modelo (K-M adaptado) do esmalte verde com 1,75% do pigmento amarelo zirconita-praseodímio e 3,25% do pigmento azul zirconita-vanádio (razão 65/35).

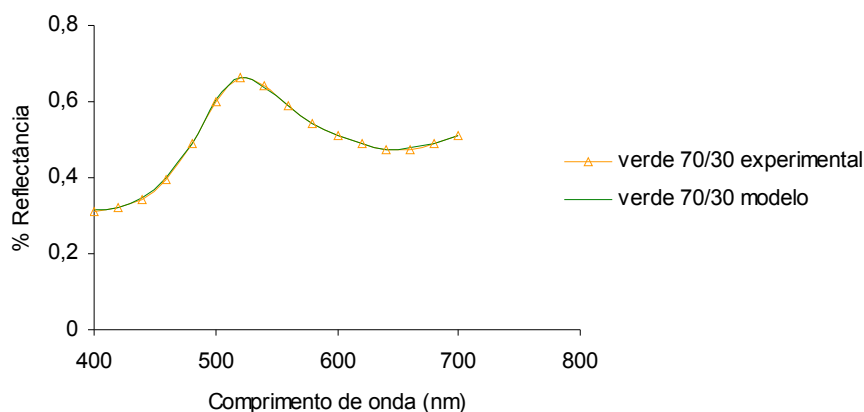
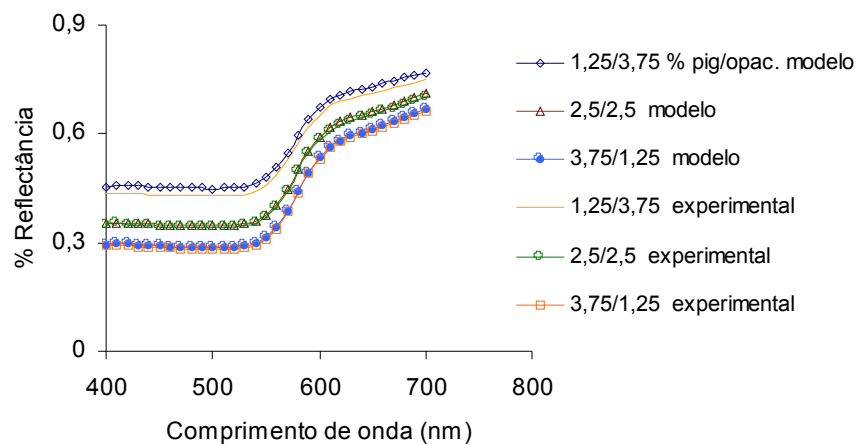


FIGURA 98 -Curvas espectral experimental e obtida a partir do modelo (K-M adaptado) do esmalte verde com 1,5% do pigmento amarelo de zirconita-praseodímio e 3,5% do pigmento azul de zirconita-vanádio (razão 70/30).

TABELA 17 - Reflectâncias experimentais e previstas pelo modelo de K-M adaptado para os esmaltes vermelhos com seus respectivos desvios.



λ (nm)	Exp. 1,25/3,75	Modelo 1,25/3,75	Desvio	Exp. 2,5/2,5	Modelo 2,5/2,5	Desvio	Exp. 3,75/1,25	Modelo 3,75/1,25	Desvio
400	0,4342	0,4538	0,0139	0,3498	0,3529	0,0022	0,2900	0,2946	0,0033
420	0,4367	0,4572	0,0145	0,3502	0,3546	0,0031	0,2906	0,2956	0,0035
440	0,4331	0,4540	0,0148	0,3464	0,3508	0,0031	0,2870	0,2918	0,0034
460	0,4309	0,4521	0,0150	0,3437	0,3486	0,0035	0,2844	0,2896	0,0037
480	0,4301	0,4509	0,0147	0,3424	0,3472	0,0034	0,2834	0,2882	0,0034
500	0,4289	0,4500	0,0149	0,3410	0,3462	0,0037	0,2822	0,2871	0,0035
520	0,4297	0,4511	0,0151	0,3417	0,3473	0,0040	0,2831	0,2882	0,0036
540	0,4408	0,4623	0,0152	0,3528	0,3584	0,0040	0,2939	0,2989	0,0035
560	0,4859	0,5074	0,0152	0,3986	0,4047	0,0043	0,3393	0,3439	0,0033
580	0,5762	0,5961	0,0141	0,4954	0,5013	0,0042	0,4382	0,4416	0,0024
600	0,6541	0,6733	0,0136	0,5836	0,5906	0,0049	0,5323	0,5359	0,0025
620	0,6894	0,7084	0,0134	0,6255	0,6332	0,0054	0,5781	0,5823	0,0030
640	0,7046	0,7244	0,0140	0,6441	0,6531	0,0064	0,5991	0,6043	0,0037
660	0,7185	0,7376	0,0135	0,6614	0,6703	0,0063	0,6185	0,6236	0,0036
680	0,7346	0,7538	0,0136	0,6807	0,6899	0,0065	0,6400	0,6453	0,0037
700	0,7509	0,7698	0,0134	0,7011	0,7104	0,0066	0,6632	0,6685	0,0037

FIGURA 99 -Curvas espectrais experimentais e obtidas a partir do modelo de K-M adaptado dos esmaltes vermelhos (pigmento vermelho zircônia-Fe₂O₃ +opacificante).

TABELA 18 - Reflectâncias experimentais e previstas pelo modelo de K-M adaptado para os esmaltes pretos e seus respectivos desvios.

λ (nm)	Exp. 0,5/4,5	Modelo 0,5/4,5	Desvio	Exp. 1/4	Modelo 1/4	Desvio	Exp. 3/2	Modelo 3/2	Desvio
400	0,4026	0,4297	0,0192	0,3309	0,3241	0,0048	0,1772	0,1658	0,0081
420	0,3898	0,4151	0,0179	0,3162	0,3087	0,0053	0,1658	0,1549	0,0077
440	0,3782	0,4033	0,0177	0,3046	0,2972	0,0052	0,1566	0,1470	0,0068
460	0,3714	0,3951	0,0168	0,2976	0,2893	0,0059	0,1512	0,1417	0,0067
480	0,3665	0,3890	0,0159	0,2929	0,2835	0,0066	0,1474	0,1378	0,0068
500	0,3612	0,3833	0,0156	0,2878	0,2781	0,0069	0,1435	0,1342	0,0066
520	0,3554	0,3765	0,0149	0,2819	0,2719	0,0071	0,1393	0,1302	0,0064
540	0,3501	0,3709	0,0147	0,2770	0,2668	0,0072	0,1359	0,1271	0,0062
560	0,3457	0,3662	0,0145	0,2729	0,2625	0,0074	0,1330	0,1246	0,0059
580	0,3419	0,3618	0,0141	0,2693	0,2586	0,0076	0,1308	0,1225	0,0059
600	0,3398	0,3592	0,0137	0,2673	0,2565	0,0076	0,1296	0,1216	0,0057
620	0,3381	0,3574	0,0136	0,2657	0,2550	0,0076	0,1289	0,1211	0,0055
640	0,3385	0,3571	0,0132	0,2660	0,2549	0,0078	0,1295	0,1217	0,0055
660	0,3402	0,3579	0,0125	0,2672	0,2559	0,0080	0,1306	0,1229	0,0054
680	0,3410	0,3581	0,0121	0,2679	0,2563	0,0082	0,1315	0,1239	0,0054
700	0,3444	0,3605	0,0114	0,2707	0,2588	0,0084	0,1338	0,1264	0,0052

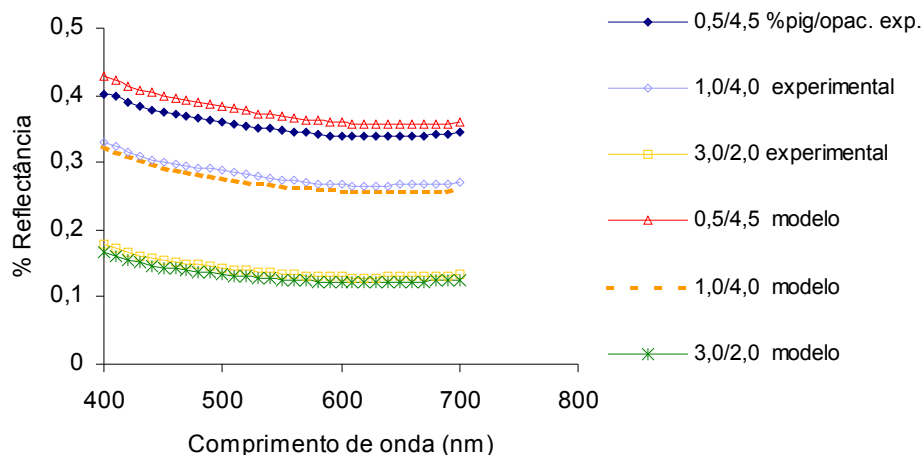


FIGURA 100 -Curvas espectrais experimentais e obtidas a partir do modelo de K-M adaptado dos esmaltes pretos (pigmento espínélio preto de Ni-Fe-Cr + opacificante).

8.6.2 Predição da Cor dos Esmaltes Segundo Procedimento de Eppler (1990)

As reflectâncias dos esmaltes avaliados também foram previstas segundo o procedimento de Eppler (1990). Nesse caso foi necessário utilizar as reflectâncias dos esmaltes com 2,5% de pigmento e 2,5% de opacificante para o cálculo dos coeficientes (K e S) do modelo de K-M.

Os resultados são satisfatórios, embora houve a necessidade de estimar os valores de Sp para o pigmento amarelo nos comprimentos de onda maiores que 600 nm, pois os valores obtidos para a razão K/S foram baixos ($< 0,003$).

As **Figuras 101, 102, 103, 104, 105 e 106** mostram as curvas espectrais construídas com os valores de reflectância previstos pelo modelo segundo procedimento proposto por Eppler e as curvas experimentais. Observa-se um excelente acordo entre as curvas previstas e as curvas experimentais. Os maiores desvios (2,03%) são para os esmaltes pretos (**Figura 106**) a baixos percentuais de pigmento. Isso novamente pode ser explicado pelo fato de que pequenas alterações nos valores de K/S provocam grandes variações nas suas respectivas reflectâncias.

Os valores de reflectância experimentais também foram comparados com os previstos pelo modelo de K-M segundo Eppler com e sem a estimativa dos valores de Sp do pigmento amarelo, e observa-se que o desvio é significativamente maior quando esta estimativa não é feita, afetando significativamente a predição do modelo, como mostram as **Figuras 103 e 104**.

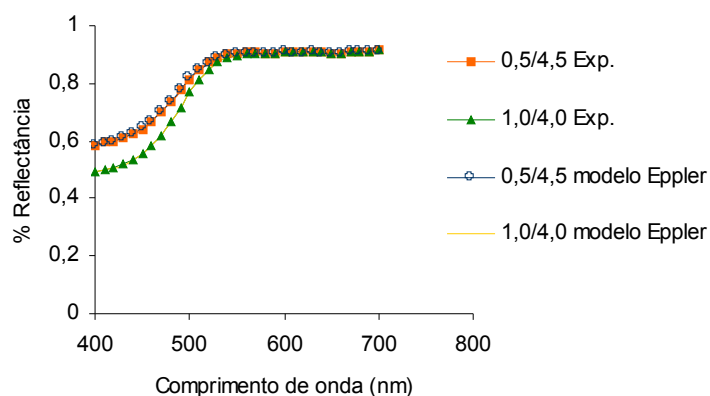


FIGURA 101 -Curvas espectrais experimentais e obtidas a partir do modelo de K-M (segundo Eppler) dos esmaltes amarelos contendo o pigmento amarelo de zirconita-praseodímio e opacificante.

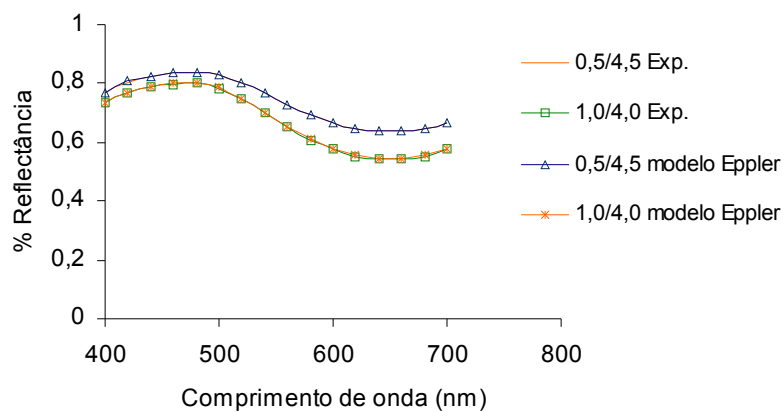


FIGURA 102 -Curvas espectrais experimentais e obtidas a partir do modelo de K-M (segundo Eppler) dos esmaltes azuis contendo o pigmento azul de zirconita-vanadio e opacificante.

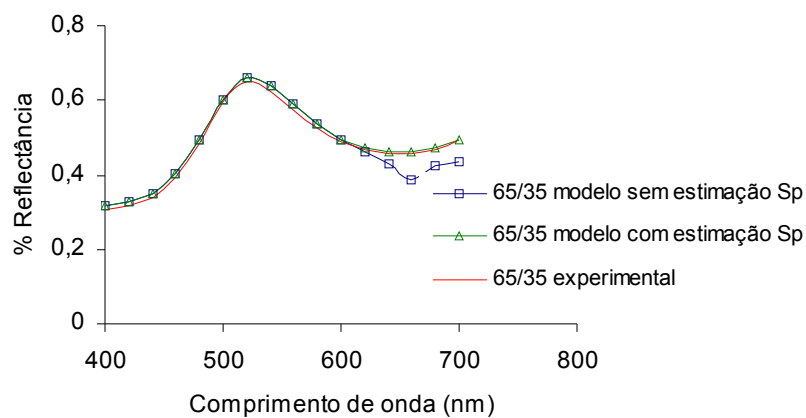


FIGURA 103 -Curvas espectrais experimentais e previstas pelo modelo de K-M (segundo Eppler) do esmalte verde 65/35 com e sem a estimativa dos valores de S_p do pigmento amarelo.

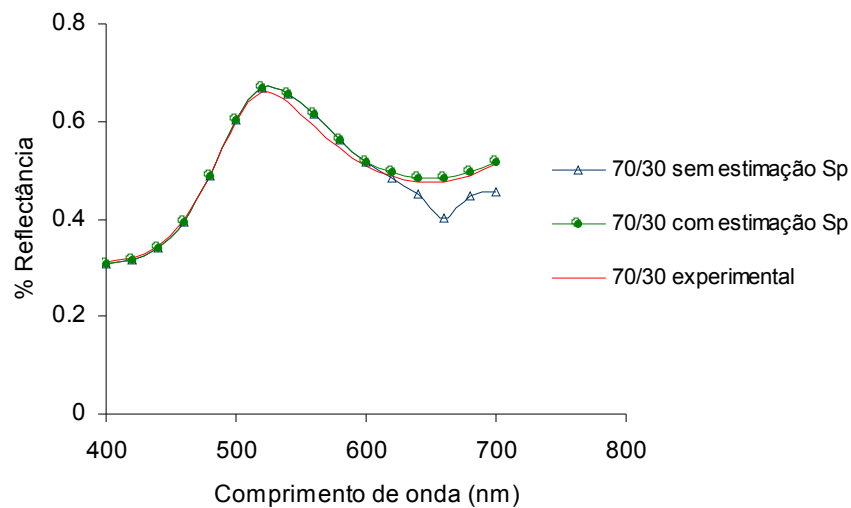


FIGURA 104 -Curvas espectrais experimentais e previstas pelo modelo de K-M (segundo Eppler) do esmalte verde 70/30 com e sem a estimativa dos valores de S_p do pigmento amarelo.

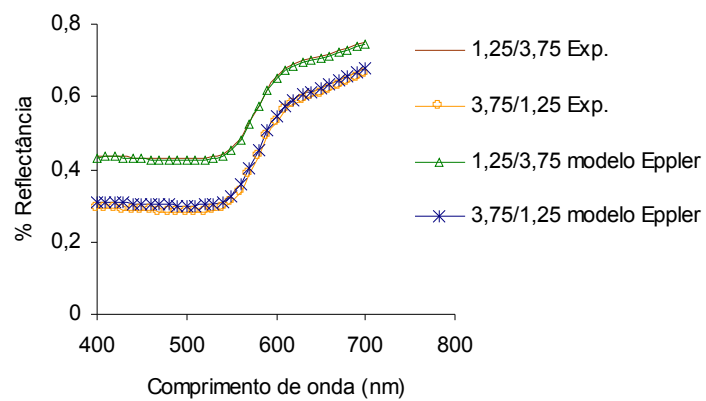


FIGURA 105 -Curvas espectrais experimentais e obtidas a partir do modelo de K-M segundo Eppler (1990) dos esmaltes vermelhos contendo o pigmento vermelho zirconita- Fe_2O_3 e opacificante.

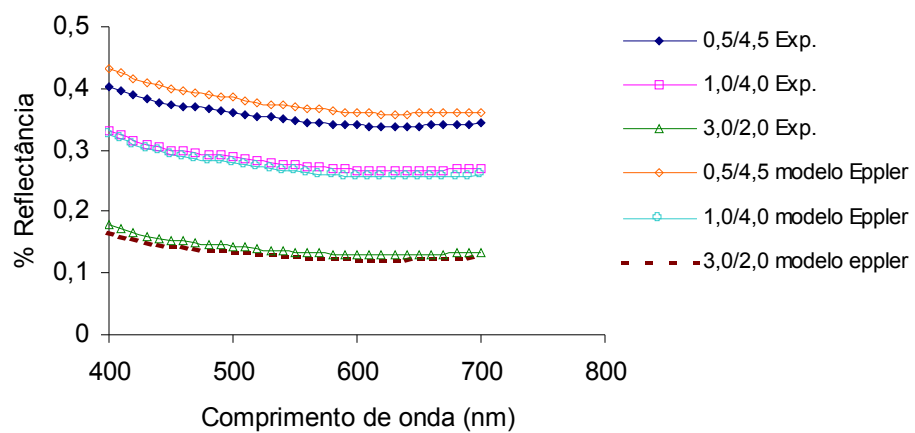


FIGURA 106 -Curvas espectrais experimentais e obtidas a partir do modelo de K-M segundo Eppler (1990) dos esmaltes pretos contendo o pigmento espinélio preto Ni-Fe-Cr e opacificante.

8.6.3 Modelo de K-M adaptado versus Modelo de K-M segundo Eppler

Comparando as reflectâncias dos esmaltes previstas pelo modelo de K-M adaptado proposto com as do modelo de K-M segundo procedimento de Eppler (1990), constata-se que para os esmaltes amarelos e azuis as reflectâncias previstas pelos dois métodos são satisfatórias. Já para o esmalte verde 70/30 e para os esmaltes vermelhos e pretos, as reflectâncias previstas pelo modelo de K-M adaptado são mais próximas dos valores experimentais e os desvios são pequenos (inferiores a 1,0% para os esmaltes pretos, inferiores a 0,3% para os esmaltes vermelhos e menores que 0,18% para os esmaltes verdes). Verificou-se, ainda, que no caso dos esmaltes amarelos no procedimento proposto por Eppler há a necessidade da estimativa dos valores de S_p para comprimentos de onda maiores que 600 nm e, quando essa estimativa não é realizada a performance do modelo é afetada. Mas, de maneira geral pode-se afirmar que tanto os valores das reflectâncias previstos pelo modelo de K-M adaptado e o modelo de K-M segundo Eppler para todos esmaltes foram de excelente concordância com os valores experimentais, com desvios inferiores a 2,0%.

Embora os resultados obtidos com o modelo de K-M adaptado tenham sido similares aos obtidos pelo método sugerido por Eppler, ressalta-se que nesse caso não há necessidade de medir a reflectância num esmalte formado pela mistura de pigmento e opacificante. Uma boa predição da cor dessa mistura pôde ser feita sem fazer nenhuma mistura. Isso porque se verificou o comportamento linear da razão K/S em função da concentração de pigmento adicionada ao esmalte e, portanto, o modelo de K-M de uma constante pôde ser usado. Além disso, não há a necessidade de estimar os valores de S_p para o pigmento amarelo como requer o procedimento proposto por Eppler. E, ainda, a reflectância medida para o esmalte base pode ser usada na predição de outros esmaltes pigmentados constituídos pelo mesmo.

Constatou-se, portanto, que o modelo de K-M é aplicável à predição da cor de esmaltes cerâmicos e que as adaptações sugeridas ao mesmo são válidas e fornecem resultados confiáveis podendo, assim, auxiliar na formulação e ajustes da cor dos esmaltes cerâmicos.

8.7 INFLUÊNCIA DA DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DO OPACIFICANTE E DO PIGMENTO AMARELO DE ZIRCONITA-PRASEODÍMIO NA COR DOS ESMALTES

A influência da distribuição granulométrica do opacificante silicato de zircônio e do pigmento amarelo zirconta-praseodímio na cor dos esmaltes foi avaliada através da medida das

reflectâncias dos seguintes esmaltes amarelos: adição do opacificante silicato de zircônio com duas granulometrias distintas, juntamente com o pigmento amarelo de zirconita-praseodímio micronizado e adição do pigmento amarelo de zirconita praseodímio não micronizado e micronizado junto com o opacificante silicato de zircônio micronizado (usado em todas formulações anteriores).

8.7.1 Opacificante

A **Figura 107** compara as reflectâncias médias dos esmaltes com opacificante silicato de zircônio passante na malha 200 mesh com as reflectâncias dos esmaltes com mesmo opacificante passante em malha 100 mesh (valores em anexo). Observa-se um leve aumento na reflectância (máximo de 3,0% na região de 400 a 470 nm) no caso dos esmaltes pigmento e opacificante malha 200 mesh. Nesse caso, o maior percentual de partículas menores de opacificante aumenta a difusão da luz nesses esmaltes e, portanto a reflectância aumenta. Nos esmaltes que continham somente o opacificante não foram observados desvios significativos na reflectância.

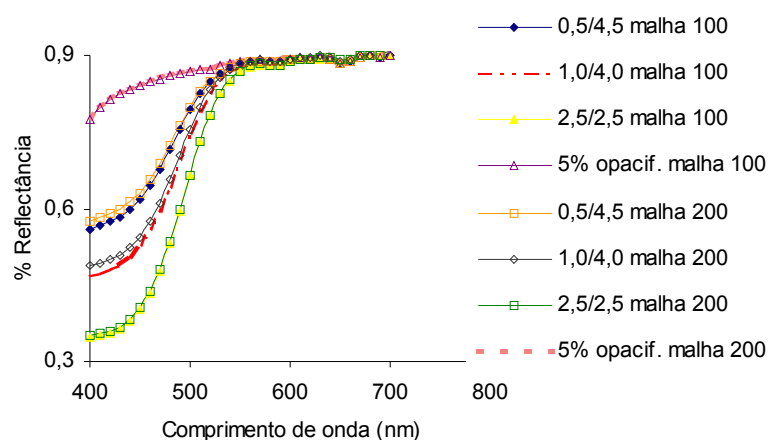


FIGURA 107 -Análise espectral experimental dos esmaltes amarelos com opacificante silicato de zircônio malha 200 mesh e malha 100 mesh.

A **Figura 108** mostra detalhadamente as curvas espectrais dos esmaltes com 5% do opacificante silicato de zircônio malha 200 mesh e malha 100 mesh e, realmente os desvios são pequenos (o esmalte com silicato de zircônio malha 200 mesh apresenta um aumento na reflectância de no máximo 0,3% em alguns comprimentos de onda). A curva espectral do esmalte com 5% do opacificante silicato de zircônio micronizado (usado praticamente em todos os esmaltes) também é mostrada na **Figura 108** a fim de avaliar o efeito da micronização desse

opacificante. Observa-se, nesse caso, um aumento significativo na reflectância do esmalte, quando comparada com os demais esmaltes (opacificante malha 200 mesh e malha 100 mesh). O aumento na reflectância pode chegar até 3,0% em alguns comprimentos de onda. Portanto, a micronização do opacificante silicato de zircônio que possibilita a obtenção de partículas menores que 1 μ m (ver distribuição granulométrica em anexo) causa um espalhamento muito mais efetivo da luz evidenciando seu efeito difusor e, por conseqüência, os valores de reflectância são maiores.

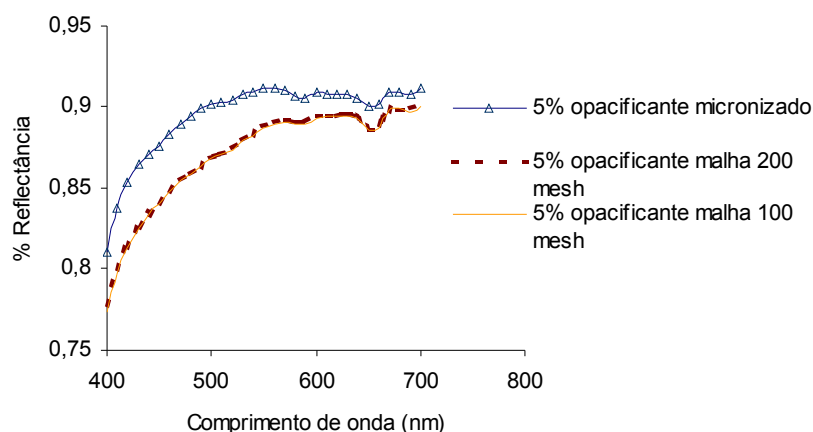


FIGURA 108 -Análise espectral experimental dos esmaltes com 5% do opacificante silicato de zircônio: micronizado, passante em malha 200 mesh e passante em malha 100 mesh.

8.7.2 Pigmento Amarelo de Zirconita-Praseodímio

As curvas espectrais médias dos esmaltes com o pigmento amarelo de zirconita-praseodímio antes e após a micronização são mostradas na **Figura 109**. Quando são comparados os valores de reflectâncias desses esmaltes verifica-se que, embora a micronização do pigmento reduza consideravelmente o tamanho médio das partículas deste (de 9,59 para 3,18 μ m) o efeito dessa redução não é verificado na cor dos esmaltes, pois não há mudanças significativas nas reflectâncias (desvios inferiores a 1,0%). A princípio poder-se-ia imaginar que o efeito da micronização do pigmento estaria sendo mascarado pelo opacificante adicionado. Mas quando são comparadas as curvas espectrais dos esmaltes que contém apenas o pigmento amarelo antes e após a sua micronização (**Figura 110**) o mesmo comportamento é observado, ou seja, não há variação significativa nas curvas de reflectâncias. Neste caso, conclui-se que a micronização do

pigmento amarelo de zirconita-praseodímio não afeta de maneira significativa a cor dos esmaltes avaliados e, é uma etapa do processo de produção do pigmento realizada sem necessidade. Tal comportamento pode ser explicado pelo fato da absorção e do espalhamento da luz provocado pelo opacificante serem mudados na mesma razão quando o tamanho de partícula é reduzido, ou seja, o aumento da probabilidade de choque entre o feixe de luz e as partículas (muito mais numerosas) quando o tamanho de partícula é reduzido aumenta a absorção da luz no sistema proporcionalmente ao aumento do espalhamento e, conseqüentemente a reflectância resultante não é afetada. Desta forma o efeito provocado pela micronização do pigmento na difusão da luz não é evidenciado.

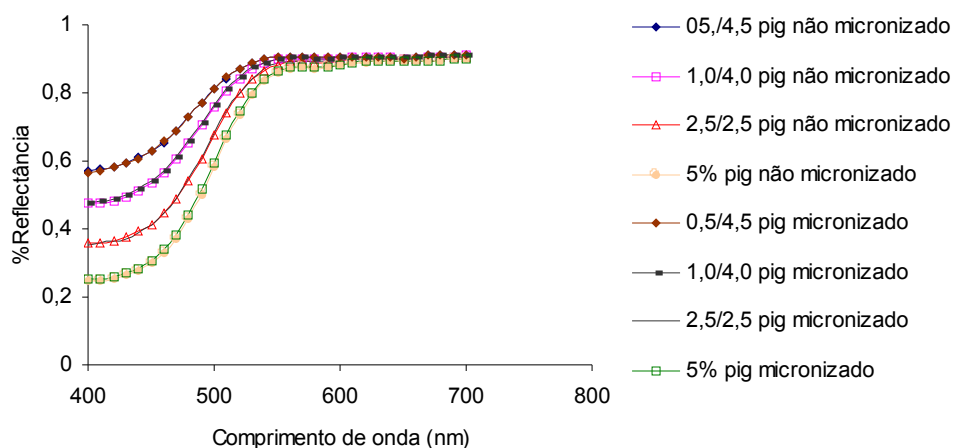


FIGURA 109 -Análise espectral experimental dos esmaltes amarelos com opacificante (silicato de zircônio micronizado) e pigmento amarelo zirconita-praseodímio antes e após sua micronização.

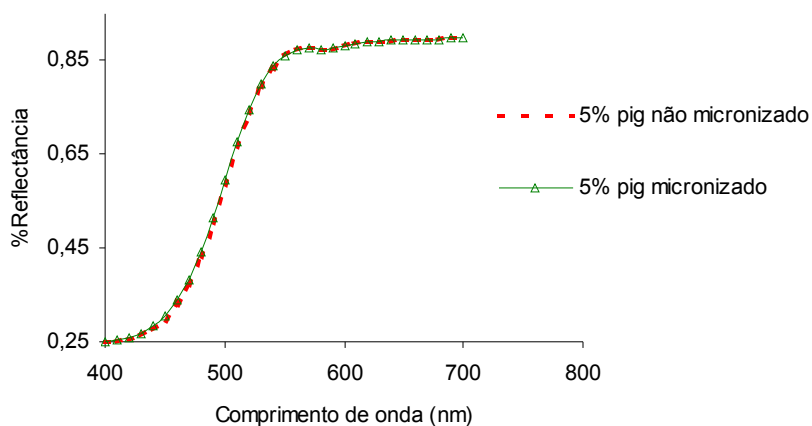


FIGURA 110 -Análise espectral experimental dos esmaltes amarelos com 5% do pigmento amarelo de zirconita-praseodímio antes e após a micronização.

8.8 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA DE QUEIMA

A influência da temperatura de queima na cor dos esmaltes foi avaliada através da queima dos botões de esmalte azuis em três diferentes patamares de queima: 1150°C, 1175°C e 1200°C.

A predição da cor desses esmaltes pelo modelo de K-M adaptado foi realizada em todas as três temperaturas de queima e também foi constatado um excelente acordo com os resultados experimentais. Os desvios foram inferiores a 1,2%.

Com o intuito de verificar a influência da temperatura de queima na cor final dos esmaltes as reflectâncias desses esmaltes nas três condições de queima analisadas foram comparadas. A **Figura 111** mostra as curvas espectrais (médias) dos esmaltes com 5% de pigmento azul de zirconita-vanádio nas três condições de queima. Observa-se nitidamente que na temperatura de

queima de 1150°C a reflectância é significativamente menor que nas demais, indicando que o esmalte está mais escuro ou menos luminoso. Já nas temperaturas de 1175 e 1200°C não são observadas diferenças significativas entre as reflectâncias.

Como foi mostrado previamente pelas análises térmicas dos esmaltes pigmentados não há formação de novas fases cristalinas e, portanto, os pigmentos são estáveis até 1200°C. Mas, visto que, o esmalte base apresenta o fenômeno de cristalização de zirconita (fenômeno este que pode ser afetado pelas condições de queima), a quantificação das fases cristalinas presentes em alguns desses esmaltes foi determinada a fim de verificar a influência da temperatura na cristalização da zirconita.

A quantificação das fases cristalinas foi determinada através de método Rietveld combinado nos esmaltes com 5% de pigmento azul de zirconita-vanádio nas três temperaturas de queima. Os resultados são apresentados nas **Figuras 112, 113 e 114**.

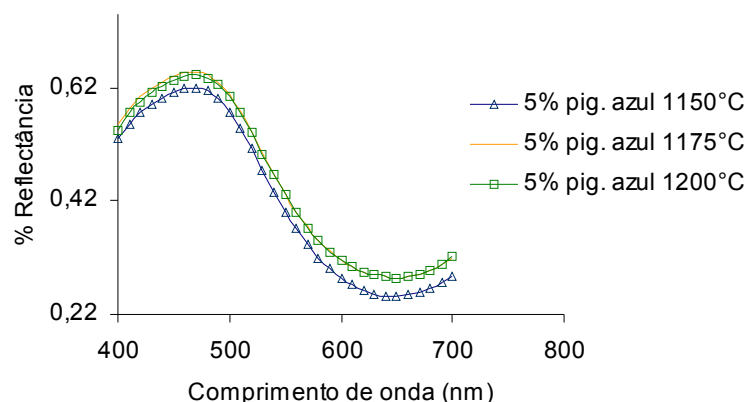
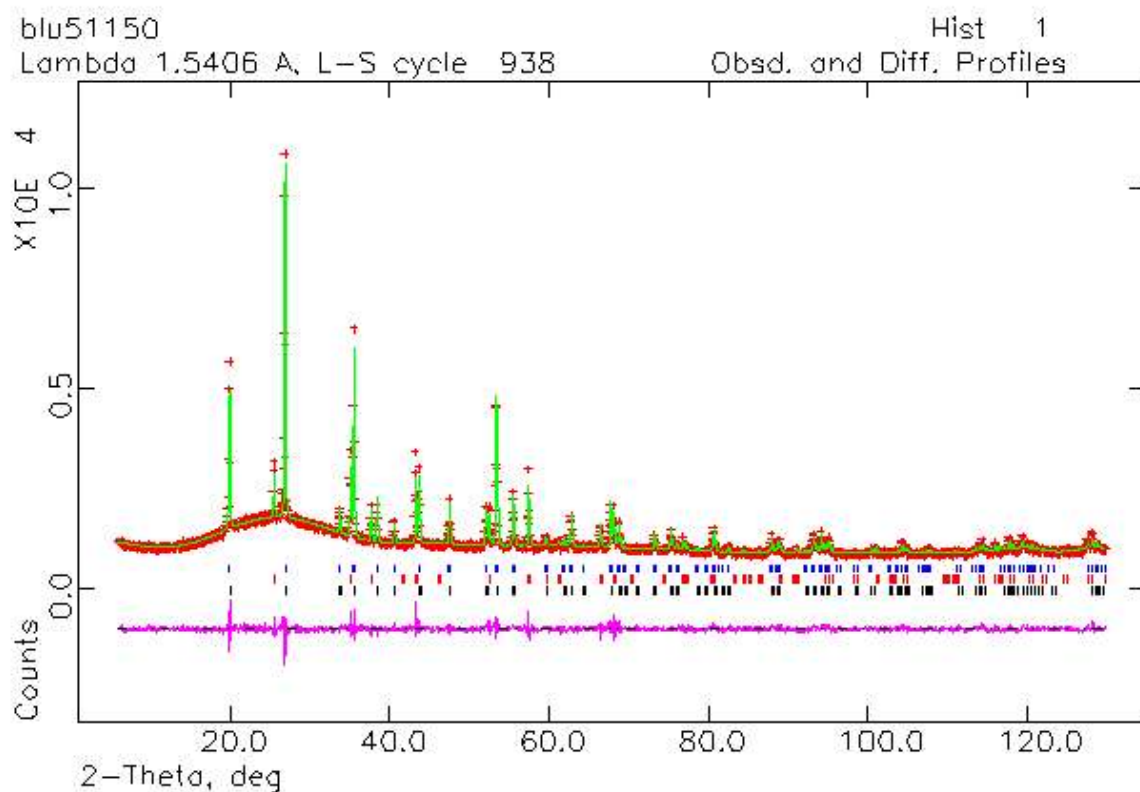


FIGURA 111 -Curvas espectrais experimentais (médias) dos esmaltes azuis com 5% de pigmento azul de zirconita-vanádio em três temperaturas de queima distintas.

Nos difratogramas das **Figuras 112, 113 e 114** a curva verde corresponde ao espectro calculado pelo software do método Rietveld Combinado, a curva vermelha refere-se ao espectro observado experimentalmente e a curva rosa mostra a diferença entre os pontos calculados e os observados. Os fatores de acordo (R_{wp} , R_p e χ^2) referem-se ao refinamento obtido no procedimento de mínimos quadrados utilizado para minimizar a diferença entre os pontos observados e aqueles calculados. Quanto menor o valor desses fatores melhor é o refinamento.

Analisando os resultados fornecidos pelas análises quantitativas das fases presentes nos esmaltes azuis com 5% de pigmento queimado nas três temperaturas, observa-se que a quantidade de zirconita dopada (pigmento) é praticamente a mesma em todas as três temperaturas de queima. No esmalte queimado a temperatura de 1150°C a quantidade de zirconita cristalizada durante a queima é maior (7,4%) do que nos esmaltes queimados a 1175 e 1200°C (6,7 e 6,8% respectivamente) e o percentual de fase amorfa é menor. Seria esperado que com o maior percentual de zirconita cristalizada o esmalte queimado a 1150°C tivesse uma reflectância maior e não menor como foi constatada, pois o maior percentual de cristais de zirconita aumentaria a difusão da luz nesse esmalte. Mas a difusão da luz depende não somente da quantidade de cristais difusores presentes, e também da dimensão dos cristais. A **Figura 115** mostra a análise microestrutural dos esmaltes nas três temperaturas de queima. Verifica-se que no esmalte queimado a 1150°C os cristais são levemente maiores que nos demais. Isso poderia explicar o fato deste esmalte ser mais escuro, pois nessa temperatura de queima que é mais próxima da temperatura de cristalização da zirconita, os cristais teriam mais tempo para o seu crescimento do que nos outros ciclos de queima e a difusão provocada pelos mesmos é menor e, consequentemente a reflectância também. Mas seria necessária uma análise mais detalhada do fenômeno de cristalização, bem como das dimensões reais dos cristais de zirconita formados nas três temperaturas, pois a diferença dos percentuais da fase zirconita cristalizada constatada na análise quantitativa de fases é de apenas 0,6%. Já os esmaltes submetidos à queima nas temperaturas de 1175 °C e 1200 °C apresentaram microestrutura similar e quantidade de fases equivalentes, tanto para a zirconita cristalizada, zirconita dopada (pigmento) e fase amorfa, justificando a similaridade nos valores de reflectâncias medidas nesses esmaltes.

Portanto, apesar de ser constatada a estabilidade térmica dos pigmentos nas condições de queima avaliadas, foi observada alteração significativa na cor do esmalte queimado a 1150°C quando comparado com os esmaltes queimados nas outras duas temperaturas (1175 e 1200°C). Isso mostra que é de extrema importância verificar se o esmalte apresenta fenômenos de cristalização de fases durante a queima, ou mesmo a recristalização durante o resfriamento, pois estes fenômenos são afetados pelas condições de queima e podem alterar significativamente a cor dos esmaltes. Portanto, a caracterização da frita, do esmalte e de seus componentes é de fundamental importância para identificar os fenômenos e fatores que podem estar contribuindo para alterações na cor dos esmaltes.

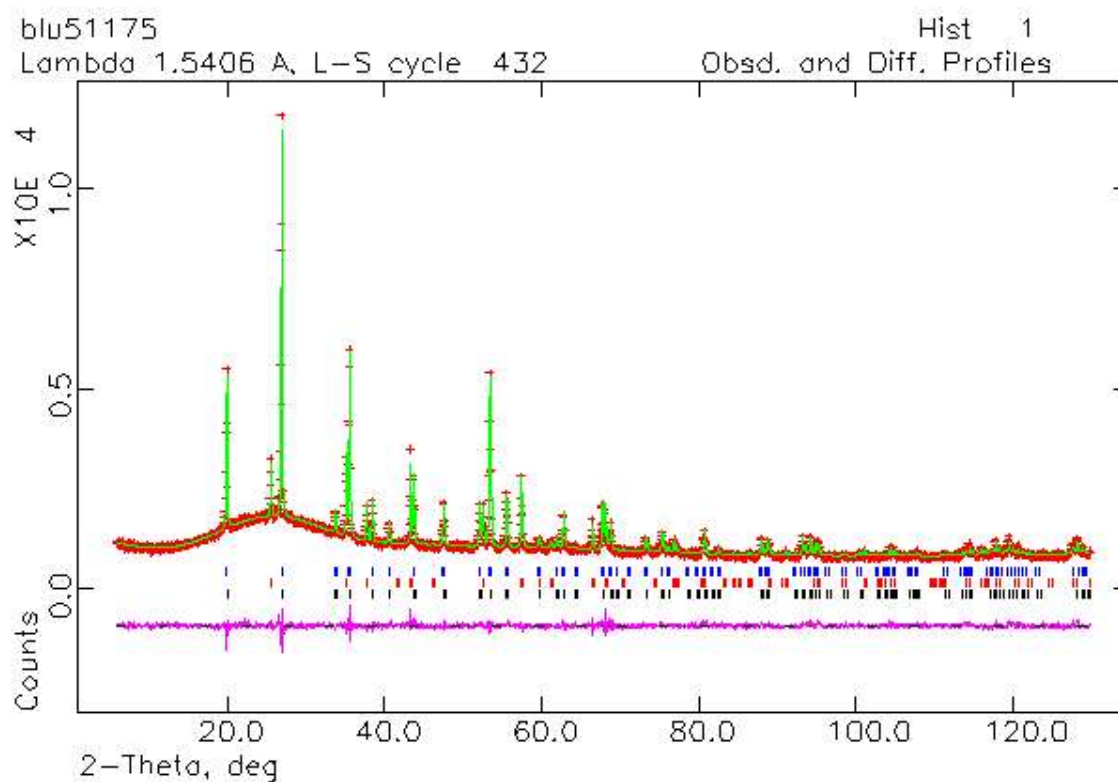


Fator de acordo: $R_{wp} = 0,0432$
 $R_p = 0,0324$
 $\chi^2 = 2,211$

Fração em peso percentual e desvio padrão das fases presentes:

Fase	Esmalte Azul 5% 1150 °C
Zirconita dopada	4,2 % (0,02)
Zirconita	7,4 % (0,02)
Amorfo	88,2 % (0,02)
total	99,8 %

FIGURA 112 -Análise quantitativa das fases (método Rietveld combinado) presentes no esmalte com 5% de pigmento azul de zirconita-vanádio após a queima a 1150°C.

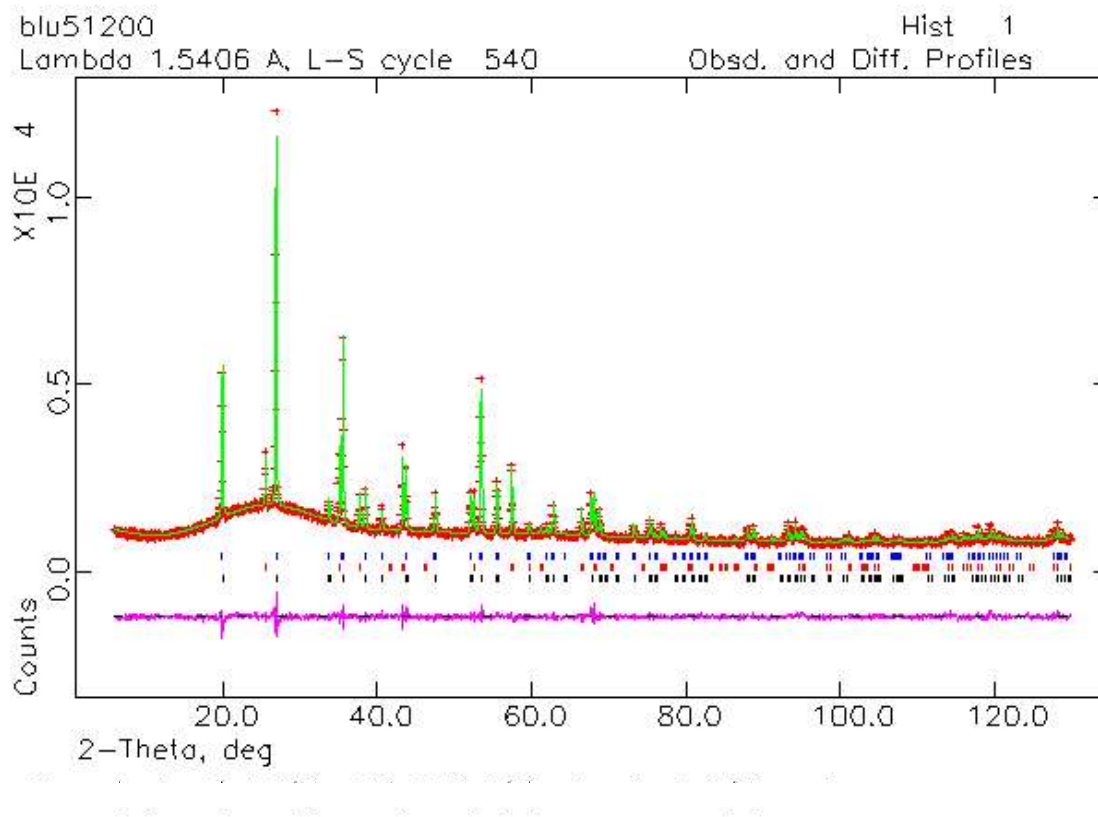


Fator de acordo: Rwp = 0,0402
 Rp = 0,0309
 $\chi^2 = 1,866$

Fração em peso percentual e desvio padrão das fases presentes:

Fase	Esmalte Azul 5% 1175 °C
Zirconita dopada	4,2 % (0,02)
Zirconita	6,7 % (0,02)
Amorfo	89,0% (0,02)
total	99,9 %

FIGURA 113 -Análise quantitativa das fases (método Rietveld) presentes no esmalte com 5% de pigmento azul de zirconita-vanádio após a queima a 1175° C.



Fator de acordo: $R_{wp} = 0,0408$
 $R_p = 0,0313$
 $\chi^2 = 1,903$

Fração em peso percentual e desvio padrão das fases presentes:

Fase	Esmalte Azul 5% 1200 °C
Zirconita dopada	4,0 % (0,02)
Zirconita	6,8 % (0,02)
Amorfo	89,1 % (0,02)
total	99,9 %

FIGURA 114 -Análise quantitativa das fases (método Rietveld) presentes no esmalte com 5% de pigmento azul zirconita-vanádio após a queima a 1200°C.

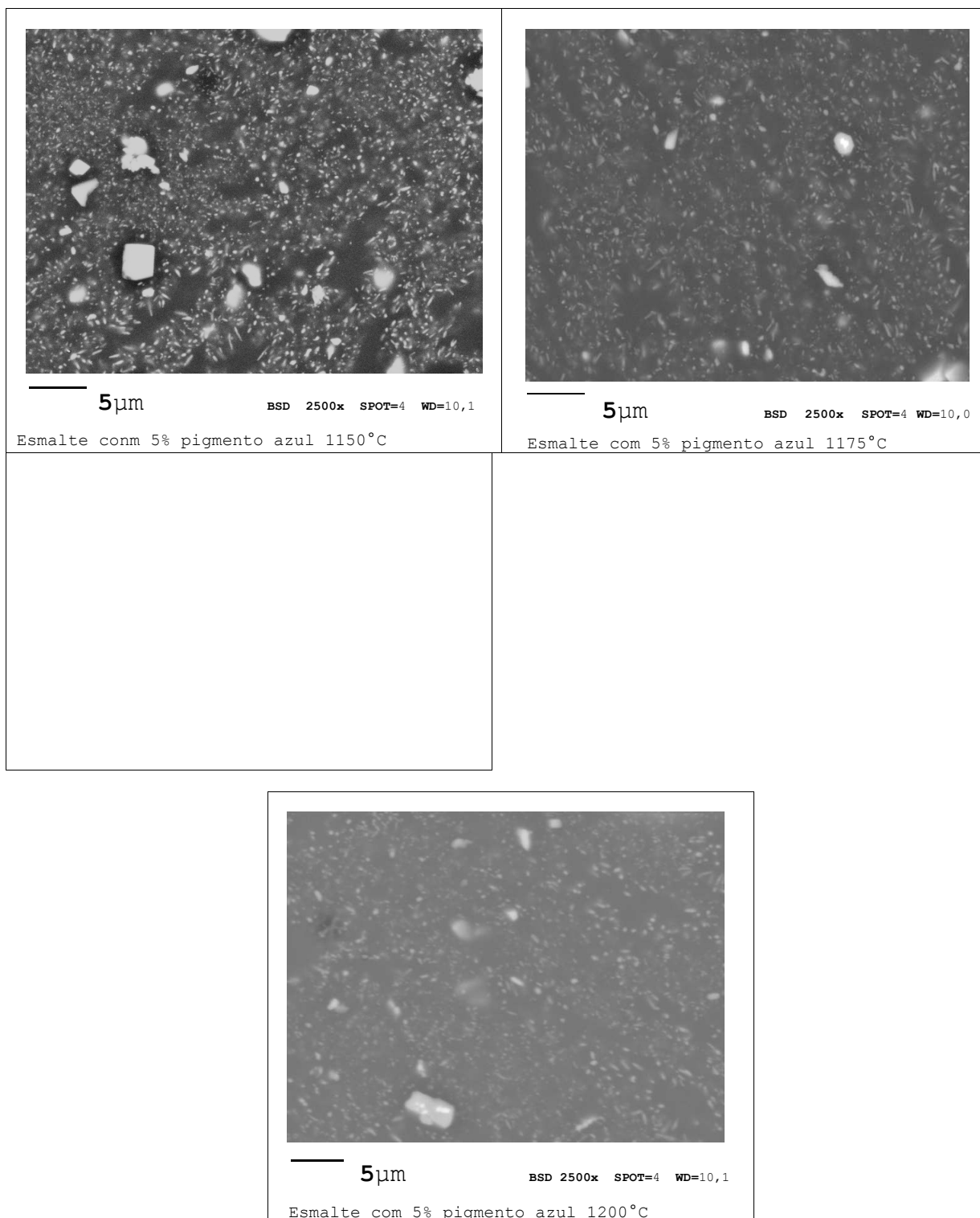


FIGURA 115 -Análise microestrutural obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos esmaltes azuis (5% de azul zirconita-vanádio) nos três ciclos de queima avaliados.

8.9 AVALIAÇÃO DA COR DE SUPORTES CERÂMICOS ESMALTADOS

A fim de avaliar a performance do modelo de K-M adaptado em suportes cerâmicos esmaltados foi avaliada a predição da cor de camadas de esmaltes pretos e vermelhos (aplicadas a binil) em suportes de monoqueima engobados. A espessura da camada aplicada foi de 0,6 mm. Esses suportes esmaltados a binil são freqüentemente produzidos nos laboratórios de controle de qualidade dos coloríficos e indústrias cerâmicas.

A **Figura 116** mostra o excelente acordo das curvas espectrais experimentais e previstas pelo modelo para os suportes esmaltados com os esmaltes pretos. Os maiores desvios são para o esmalte com menor percentual de pigmento preto, na região de comprimento de onda de 400 nm. Desta forma, observa-se que, embora a camada de esmalte aplicada não garanta um cobrimento completo do suporte engobado, os desvios padrão são baixos (inferiores a 1,5%). O engobe pode estar influenciando na cor final dos esmaltes, mas como o modelo de K-M não identifica as fontes de origem da cor e sim o efeito global destas, sua predição também é eficaz. Além disso, o engobe possui coloração branca que juntamente com o esmalte base ajuda a garantir um meio altamente difusor.

Na **Figura 117** são apresentadas as curvas de reflectâncias experimentais e previstas pelo modelo de K-M adaptado dos suportes esmaltados com camada de esmaltes vermelhos. Os desvios são inferiores a 2,1%.

Portanto, constatou-se também a possibilidade de prever, com boa precisão, a cor de camadas de esmaltes cerâmicos opacos aplicadas a binil em suportes cerâmicos engobados. Além disso, é possível relacionar a cor da camada de esmalte obtida com o percentual de pigmento adicionado, o que facilita o processo de formulação e ajustes de cor dos esmaltes.

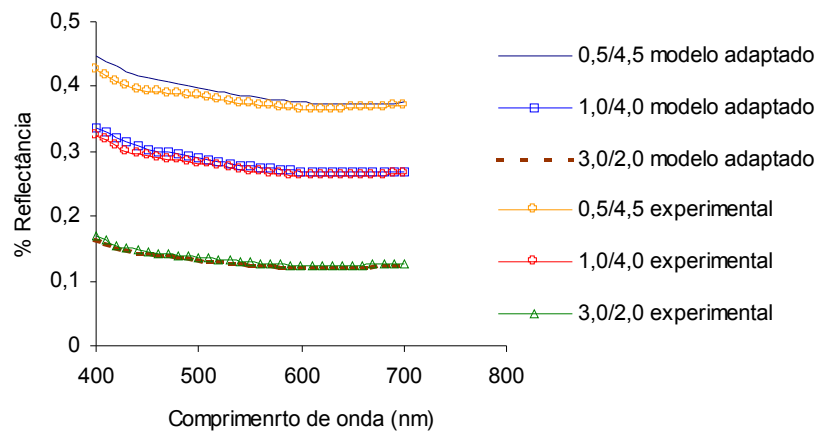


FIGURA 116 -Curvas espectrais experimentais e previstas pelo do modelo de K-M adaptado dos suportes esmaltados a binil: esmaltes pretos.

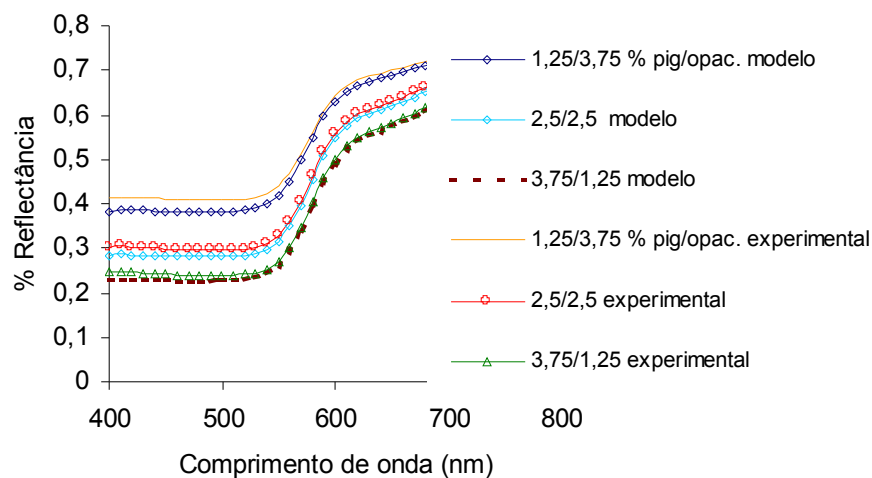


FIGURA 117 -Curvas espectrais experimentais e obtidas a partir do modelo de K-M adaptado dos suportes esmaltados a binil com os esmaltes vermelhos.

9 CONCLUSÕES

A partir da medida da cor dos esmaltes estudados nesse trabalho constatou-se que a espectrofotometria é uma ferramenta eficaz e indispensável para a formulação de cores em esmaltes cerâmicos, pois as curvas espectrais, além de caracterizar melhor a cor, possibilitam uma melhor compreensão dos fenômenos que podem estar envolvidos na formação da cor dos esmaltes.

Para os esmaltes opacos avaliados os resultados fornecidos pela medida dos parâmetros de cor (L^* , a^* , b^*) do sistema CIELAB mostraram que, embora estes parâmetros sejam usados industrialmente no controle e formulação da cor, há grande dificuldade de avaliar e interpretar a variação destes com a quantidade de pigmento adicionada nos esmaltes. Já o modelo de K-M possibilitou fazer com facilidade a predição da cor dos esmaltes em função do percentual de pigmentos adicionado.

Os excelentes acordos entre as curvas espectrais previstas e as curvas experimentais dos esmaltes opacos estudados mostraram que, tanto o modelo de Kubelka-Munk adaptado como o modelo de Kubelka-Munk proposto por Eppler (1990) podem ser usados para a predição da cor dos esmaltes cerâmicos em função do percentual de pigmentos e/ou opacificantes adicionados aos mesmos. A possibilidade de prever as curvas espectrais em função dos percentuais dos componentes adicionados ao esmalte a partir do conhecimento de algumas propriedades ópticas desses componentes (medidas apenas em algumas amostras), faz da modelagem de Kubelka-Munk uma técnica propícia a ser usada na indústria de revestimentos para facilitar e agilizar as formulações e ajustes da cor dos esmaltes.

Comparando a previsão das reflectâncias obtidas pelo modelo de Kubelka-Munk adaptado (considerando o esmalte como um dos componentes da mistura) com as previstas segundo o procedimento proposto por Eppler (1990) constatou-se que os resultados obtidos são similares. Mas, para os esmaltes contendo pigmentos zirconita com o modelo de K-M adaptado não há a necessidade de medir a reflectância em um esmalte com a mistura do pigmento como opacificante, pois o modelo de uma constante pôde ser usado. Além disso, não há a necessidade de estimar os valores do coeficiente de difusão da luz (S) quando os valores de K/S são pequenos como requer o procedimento proposto por Eppler. Portanto, o modelo de Kubelka-Munk adaptado é aplicável à predição da cor dos esmaltes cerâmicos avaliados e, as adaptações sugeridas fornecem resultados confiáveis.

Apesar de ser constatada a estabilidade térmica e química dos pigmentos nas condições estudadas, alterações significativas na cor dos esmaltes foram produzidas pela variação da quantidade de zirconita cristalizada durante a queima nas diferentes temperaturas. Isso mostra a importância de se verificar se o esmalte apresenta fenômenos de cristalização de fases durante a queima, pois estes fenômenos podem ser afetados pelas condições de queima e alterar significativamente a cor dos esmaltes. Portanto, a caracterização da frita, do esmalte e de seus componentes é de fundamental importância para identificar os fenômenos e fatores que podem estar contribuindo para alterações na cor dos esmaltes.

Apesar da diferente distribuição granulométrica do opacificante silicato de zircônio adicionado aos esmaltes amarelos não foi verificada alterações significativas na reflectância dos esmaltes contendo o pigmento amarelo-zirconita com opacificante malha 100 e 200 mesh. No entanto, um aumento significativo da reflectância (até 3,0% em alguns comprimentos de onda) foi observado quando se utilizou o opacificante micronizado. Portanto, a micronização do opacificante silicato de zircônio propicia um espalhamento mais efetivo da luz, evidenciando as propriedades ópticas do opacificante. Já a micronização do pigmento amarelo zirconita-praseodímio não afetou significativamente a reflectância dos esmaltes. A presença de cristais de zirconita no esmalte fez com que o efeito provocado pela micronização não fosse evidenciado.

Também foi possível prever com boa precisão a cor de camadas de esmaltes opacos aplicadas a binil em suportes engobados, embora a camada de esmalte não propicia um completo cobrimento. Os resultados foram eficazes porque os engobes dos suportes não apresentavam variação significativa na sua cor.

A espectrofotometria juntamente com o modelo de predição e formulação de cores de Kubelka-Munk é uma ferramenta que pode fornecer informações objetivas para a solução de problemas relacionados ao controle e produção da cor em esmaltes cerâmicos. E, embora não seja a resposta definitiva para todos os problemas relacionados à cor no setor, quando usada inteligentemente pode proporcionar economias significativas e facilitar a obtenção da cor desejada nos produtos.

9.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar a aplicabilidade do modelo de Kubelka-Munk na predição da cor de esmaltes transparentes em que a contribuição do substrato ou do engobe possa influir significativamente na cor final dos esmaltes.

No caso de fritas opacas que apresentam o fenômeno de cristalização do silicato de zircônio ou outra fase cristalina durante a queima, estudar detalhadamente a cinética de nucleação/cristalização da referida fase e a influência dos parâmetros de queima nessa cinética, pois esta pode afetar significativamente a aparência final dos esmaltes.

Desenvolvimento de softwares de formulação de cores (e/ou adaptação de softwares já desenvolvidos para outros setores industriais) baseados na modelagem de Kubelka-Munk e também no modelo de Kubelka-Munk adaptado para a predição de cores em esmaltes cerâmicos opacos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANFACER, Associação Nacional dos Fabricantes de Cerâmica para Revestimento, Site da Internet: <http://www.anfacer.com.br>.

BARGUES, V; et al. “Printing Screen Control by Means of a Colorimeter”, Anais Qualicer 2000. Volume 3, p. 317.

BILLMEYER, F.; RICHARDS, L. “Scattering and Absorption of Radiation by Lighting Materials” Journal of Color & Appearance, 2 [2], p. 4-15, 1973.

BLONSKI, R. P. “The Effect of Zirconita Dissolution and Reprecipitation on the Color Development of Glazes”, Ceram. Eng. Sci. Proc., 14 [1-2], p. 176-189, 1993.

BLONSKI, R. P. “The Effect of Zirconita Dissolution on the Color Stability of Glazes”, Ceram. Eng. Sci. Proc., 15 [1], p. 249-265, 1994.

BLONSKI, R. P. “Higher-Chroma Zirconita Color for Glaze Applications”, Ceram. Eng. Sci. Proc., 18 [2], p. 139-149, 1997.

BONDIOLI, F.; FERRARI, A. M.; LEONELLI, C.; MANFREDINI, T. “Syntheses of Fe₂O₃/Sílica Red Inorganic Inclusion Pigments for Ceramic Applications”, Materials Research Bulletin, 33 [5], p. 723-729, 1998.

BONDIOLI, F., FERRARI, A. M.; MANFREDINI, T., CARACOCHE, M. C. “Inorganic Pigments for Ceramic Application: New Systems and Synthesis Methods, Relatório Interno, Universidade de Modena e Reggio Emilia, 2001.

BORGERT, J. B. “A Influência da Queima na Variação de Tonalidade de Revestimentos Cerâmicos”, Cerâmica Industrial, 4 [1-6], p. 47-49, 1999.

BUSTAMANTE, G. M.; BRESSIANI, J. C. “A Indústria Cerâmica Brasileira”, Cerâmica Industrial, 4 [1-6], p. 31-36, 2000.

BUXBAUM, Industrial Inorganic Pigments, Edited by Gunter Buxbaum, 1993.

CAGOSSI, G. “Studi Metodologici sull’Analisi Quantitativa di Fasi Mineralogiche in Campioni Policristallini Mediante Tecniche Rietveld”, Tesi di Laurea, Uninversità degli Studi di Modena, Modena-Italia, Anno Accademico 1989-1990.

CALLISTER Jr, W. D. Materials Science and Engineering – An Introduction. John Wiley & Sons, Inc, Third Edition, 1994.

CAMPBELL, E. and BILLMEYER, F.W. Jr., “Fresnel Reflection Coefficients for Diffuse and Collimated Light”, J. Color Appearance, 1 [2], 39, 1971.

COLOR TEC, Site da internet. Captura em Janeiro de 2000.

<http://www.color-tec.com/color/color.htm>

DUNCAN, D. R. “The Identification and Estimation of Pigments in Pigmented Compositions by Reflectance Spectrophotometry”, J. Oil Colour Chem. Assoc., 45, 300, 1962.

EARL, D. A.; CLARK, D. A. “Effects of Glass Frit Oxides on Crystallization and Zircon Pigment Dissolution in Whiteware Coatings” J. Am Ceram. Soc. 83 [9], p. 2170 –76, 2000.

EARL, D. A.; CLARK, D. A. “Frit Composition Effects on Color Development with Zirconita Pigment in Single Fast-Fire Tile Glazes” Anais Qualicer 2000, Volume 3, p. 169 –180, 2000.

EPPLER, R. A. “Selecting Ceramic Pigments” Ceramic Bulletin, 66 [11], p. 1600-1604, 1987.

EPPLER, R. A. “Predicting the Color of a Ceramic Glaze” Ceramic Bulletin, 69 [2], p. 228-230, 1990.

EPPLER, D. R.; EPPLER, R. A. “Analyzing the Color of Reddish Glazes” Ceram. Eng. Sci. Proc., 17 [1], p. 77-87, 1996.

EPPLER, D. R.; EPPLER, R. A. “The Relative Stability of Ceramic Pigments” Ceram. Eng. Sci. Proc., 18 [2], p. 139-149, 1997.

FARKAS, C. Tecnocor – Apostila do 3º Encontro Brasileiro sobre Tecnologia em Colorimetria Computadorizada, São Paulo, 1999.

FILHO, O. A. “Esmaltes, Esmaltação e Variação de Tonalidade”, Cerâmica Industrial. Volume 4, [1-6], p. 40-42, 1999.

HELLMOLD, P.; et al. “Some Optical Properties of Enamels”, Journal of Non-Cristaline Solids, 129 p. 126-137, 1991.

HOPPER, R. The Ceramic Spectrum. Chilton Book Company. Radnor, Pennsylvania, 1984.

I.Cer.S., Colore, Pigmenti e Colorazione in Ceramica, Editora S.A.L.A srl, Modena –Italia, 2003.

JOHNSTON, W.M.; et al. “Concentration Additivity of Kubelka-Munk Optical Coefficients of Porcelain Mixtures Color Research and Application”, 11 [2], p. 131-137, 1986.

JUDD, D. B., “Fresnel Reflectance of Diffusely Incident Light”, J. Res. Nat. Bur. Stand., 29, 329, 1942.

JUDD, D. B.; WYSZECKI, G. Color in Business, Science and Industry. 3th ed., 1975.

KINGERY, W. D.; et al. Introduction to Ceramic, 2nd edition, John Wiley & Sons, 1960.

KORTÜM, G. Reflectance Spectroscopy: principles, methods, applications. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 1969, 366p.

KUBELKA, P. and MUNK, F., “A Contribution to the Optics of Pigments”, Z. Tech. Phys., 12, p. 593-601, 1931.

KUBELKA, P. “New Contributions to the Optics of Intensely Light-Scattering Materials (Parte I)”, Journal of the Optical Society of America, 38 [5], p. 448-457, 1948.

LINOCOLOR CORPORATE, Site da Internet. Captura em janeiro de 2000.

<http://www.linocolor.com>

LOPEZ, P. E.; CASTELLÓ, J.B.C.; CORDONCILLO, E.C., “Esmaltes Y Pigmentos Cerámicos. Capítulo V, p. 189-227, Faenza Editrice, 2001.

MARTÍ, V.; et al. “Study of Screen-Printing Application Control Variables and Their Influence on Shades in Tile”, Anais Qualicer 1996. p. 309.

MELCHIADES, F. G.; BOSCHI, A. O. “Cores e Tonalidades em Revestimentos Cerâmicos”, Cerâmica Industrial, 4 [1-6], p.11-18, 1999.

MERLIN, J. C. “Interaction Rayonnement-Matière et Couleur”, Pigments et Colorants de l’antiquité et du Moyen Age. Editions du CNRS, Colloque International du CNRS, p. 41-61, 1990.

MORAES, A. C. N. “Controle da Variação de Tonalidades na Decoração de Revestimento Cerâmico”, Cerâmica Industrial, 4 [1-6], p. 32-36, 1999.

NASSAU, K. The Physics and Chemistry of Color. John Wiley & Sons, 1983.

NORTON, F. H. Cerámica Fina – Tecnología y Aplicaciones, Ediciones Omega S.A., Barcelona, 1988.

OCAÑA, M. et al. “Valence and Localization of Praseodymium in Pr-Doped Zircon”, Journal of Solid State Chemistry, 139, p. 412-415, 1998.

PARMLEE, C. W. Ceramic Glazes. Boston: Cahners, 1973.

PATTON, T. C., Pigment Handbook, Volume III, Characterization and Physical Relationships, Edited by Temple C. Patton, John Wiley & Sons Limited, 1973.

PESSERL, A. “Considerações Sobre a Variação de Tonalidades: Problemas e Oportunidades” Cerâmica Industrial, 4 [1-6], p. 7-10, 1999.

PETTER, C. O. Contribution à L’Etude de la Valorisation de Kaolins Pour L’Industrie Papetière: Mise au Point D’une Methodologie Colorimetrique; Aplication à la Selectivité Miniere. Tese de Doutorado, França, L’Ecole Nationale Superieure dès Mines de Paris, 1994.

PETTER, C. O.; GLIESE, R. Apostila do Curso de Fundamentos de Colorimetria, Novembro de 2000.

MINOLTA, Precise Color Communication, Manual Editado por Minolta Corporation, 2000.

PROJETO PADCT – 03 – CEMAT - 01/97 - 01/01/6. “Tecnologia de gestão e Controle Aplicada ao Processo de Fabricação de Cerâmica de Revestimento.” Coordenador Prof. Orestes Esteves Alarcon, Depto de Engenharia Mecânica, UFSC, 1997.

RICHERSON, D. W. Modern Ceramic Engineering, 2nd Edition, 1992.

SACMI, Tecnologia Cerâmica Applicata, Volume 1, Edizione 2001, Volume non commerciabile, SACMI – Imola (BO) Italy, 2001.

SANZ, V.; SÁNCHEZ, E.; TIRADO, M.; MOU, E. “Influência da Serigrafia sobre a Variação de Tonalidade de Revestimentos Cerâmicos”, Cerâmica Industrial, 4 [1-6], p. 19-26, 1999.

SAUNDERSON, J.L., "Calculation of the Colour of Pigmented Plastics", J. Opt. Soc. Amer., 32, 727, 1942.

STEFANI, R. Pigmentos Cerâmicos de Cromo-Estanho. Tese de Doutorado, São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 1997.

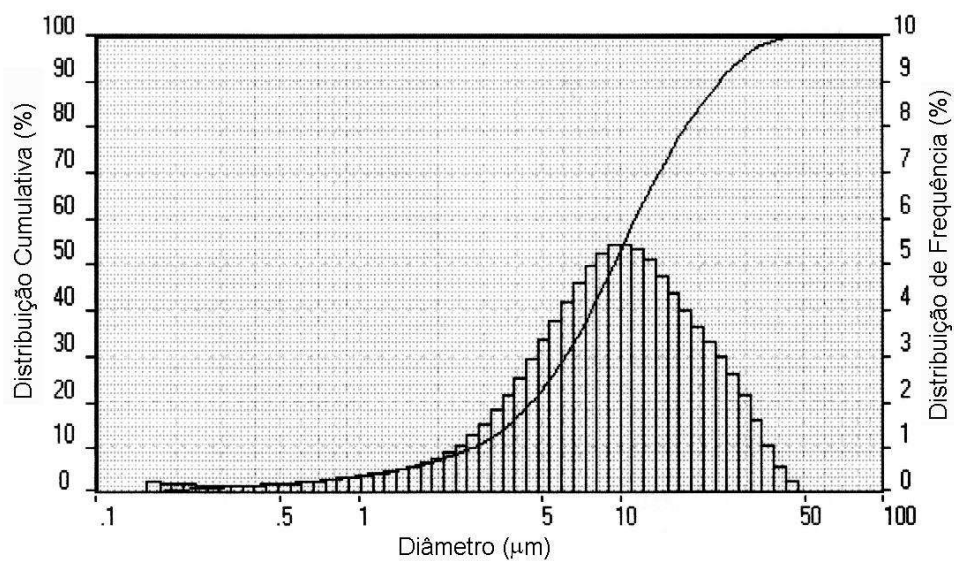
STEFANOV, S.; BATTSCHWAROV, S. Ceramic Glazes. Wiesbaden: Bauverrlag, 1988.

VAUGHAN, D. "Optical Properties and Chemistry of Ore Minerals", Advanced microscopic Studies of Ore Minerals, Ottawa, May 1990, p. 109-133.

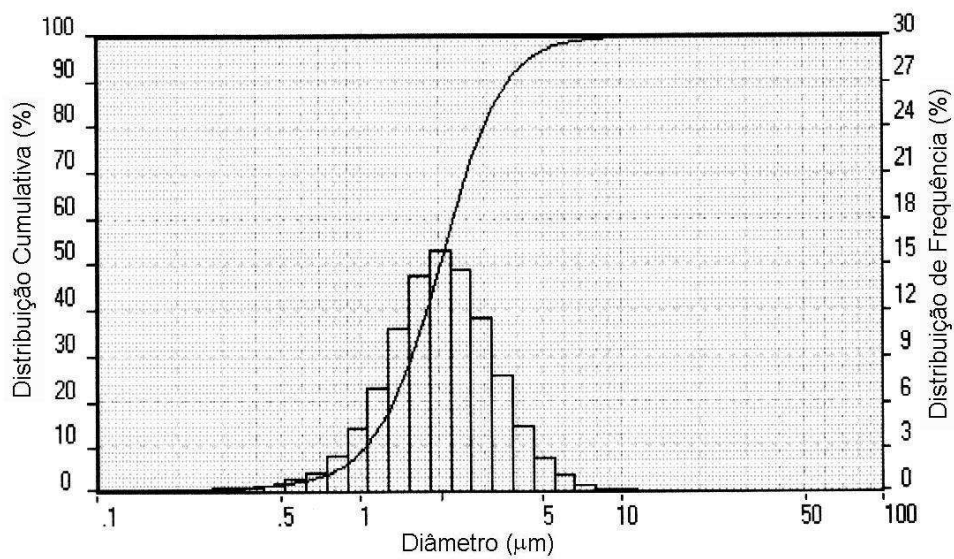
YOUNG, R. A., "The Rietveld Method" International Union of Crystallography Oxford University Press, 1995.

WYSZECKI, G.; STILES, W. S. Color Science – Concepts and Methods, Quantitative Data and Formulae. John Wiley & Sons, 2nd Edition, 1982.

ANEXOS

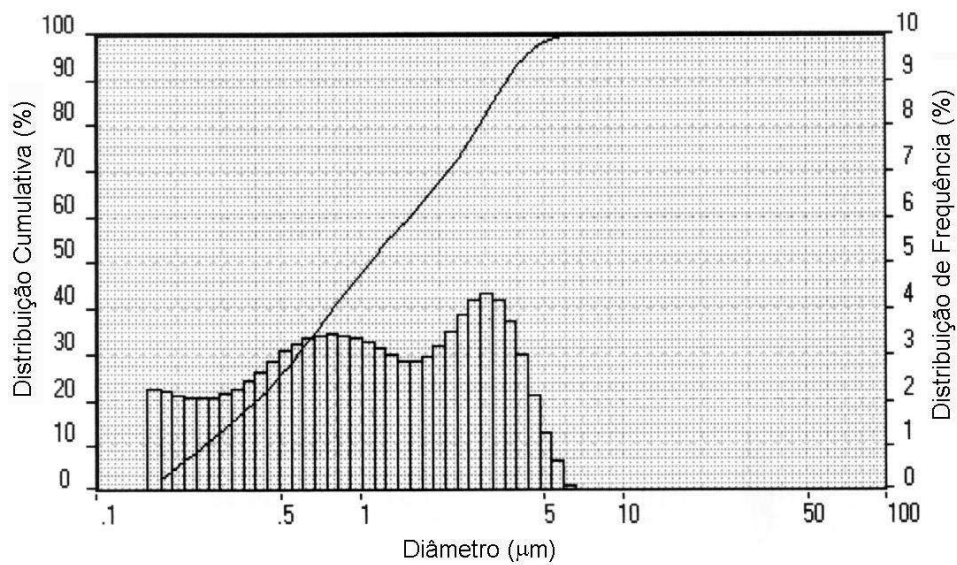
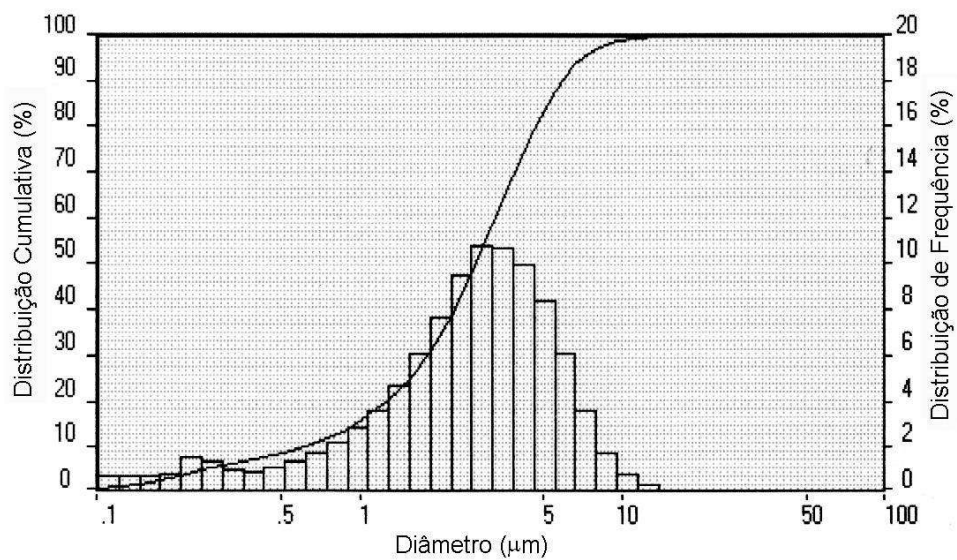


1. Distribuição granulométrica do pigmento azul zircônia-vanádio



2. Distribuição granulométrica do pigmento preto espinélio Ni-Fe-Cr.

3. Distribuição granulométrica do pigmento vermelho zircônia- Fe_2O_3 .



4. Distribuição granulométrica do opacificante silicato de zircônio (micronizado).

TABELA 19 - Função de Kubelka-Munk dos esmaltes amarelos e do esmalte com 5% de opacificante.

λ (nm)	k/s 0,5/4,5	k/s 1/4	k/s 2,5/2,5	k/s 5%pig	k/s 5%opac
400	0,0527	0,1009	0,2425	0,4604	0,0055
420	0,0475	0,0934	0,2299	0,4423	0,0026
440	0,0396	0,0783	0,1943	0,3768	0,0018
460	0,0272	0,0538	0,1348	0,2641	0,0013
480	0,0141	0,0277	0,0696	0,1380	0,0009
500	0,0051	0,0098	0,0246	0,0489	0,0007
520	0,0017	0,0029	0,0069	0,0132	0,0007
540	0,0008	0,0011	0,0022	0,0039	0,0005
560	0,0006	0,0007	0,0012	0,0019	0,0005
580	0,0006	0,0007	0,0011	0,0017	0,0006
600	0,0005	0,0006	0,0009	0,0013	0,0005
620	0,0005	0,0006	0,0008	0,0010	0,0006
640	0,0006	0,0006	0,0008	0,0010	0,0006
660	0,0006	0,0006	0,0008	0,0009	0,0007
680	0,0005	0,0005	0,0006	0,0008	0,0005
700	0,0004	0,0004	0,0006	0,0007	0,0005

TABELA 20 - Coeficientes de absorção do esmalte (K_e), do opacificante (K_o) e do pigmento amarelo zirconita praseodímio (K_p).

λ (nm)	K_e	K_o	K_p
400	0,0073	-0,0286	9,0694
420	0,0034	-0,0122	8,7818
440	0,0023	-0,0068	7,4932
460	0,0016	-0,0047	5,2513
480	0,0011	-0,0032	2,7388
500	0,0008	-0,0020	0,9620
520	0,0007	0,0001	0,2501
540	0,0006	-0,0015	0,0665
560	0,0006	-0,0011	0,0269
580	0,0007	-0,0013	0,0207
600	0,0006	-0,0022	0,0138
620	0,0007	-0,0006	0,0074
640	0,0007	-0,0013	0,0067
660	0,0007	0,0014	0,0054
680	0,0006	-0,0022	0,0038
700	0,0006	-0,0014	0,0026

TABELA 21 - Função de Kubelka-Munk dos esmaltes azuis, do esmalte base e do esmalte com opacificante.

λ (nm)	k/s 0,5/4,5	k/s 1/4	k/s 2,5/2,5	k/s 5%pig	Esmalte	k/s 5%opac
400	0,0100	0,0148	0,0293	0,0558	0,0073	0,0055
420	0,0059	0,0096	0,0205	0,0406	0,0034	0,0026
440	0,0045	0,0076	0,0168	0,0334	0,0023	0,0018
460	0,0038	0,0065	0,0149	0,0301	0,0016	0,0013
480	0,0036	0,0064	0,0153	0,0311	0,0011	0,0009
500	0,0042	0,0080	0,0196	0,0407	0,0008	0,0007
520	0,0063	0,0124	0,0311	0,0647	0,0007	0,0007
540	0,0100	0,0202	0,0515	0,1073	0,0006	0,0005
560	0,0154	0,0314	0,0804	0,1672	0,0006	0,0005
580	0,0219	0,0446	0,1140	0,2364	0,0007	0,0006
600	0,0278	0,0569	0,1456	0,3013	0,0006	0,0005
620	0,0328	0,0670	0,1715	0,3536	0,0007	0,0006
640	0,0356	0,0728	0,1860	0,3826	0,0007	0,0006
660	0,0356	0,0727	0,1857	0,3816	0,0007	0,0007
680	0,0330	0,0674	0,1724	0,3543	0,0006	0,0005
700	0,0281	0,0572	0,1472	0,3025	0,0006	0,0005

TABELA 22 - Coeficientes de absorção do esmalte (K_e), do opacificante (K_o) e do pigmento azul zirconita vanádio (K_p).

λ (nm)	K_e	K_o	K_p
400	0,0073	-0,0280	0,9780
420	0,0034	-0,0127	0,7467
440	0,0023	-0,0084	0,6248
460	0,0016	-0,0048	0,5719
480	0,0011	-0,0022	0,6013
500	0,0008	-0,0010	0,7981
520	0,0007	-0,0002	1,2799
540	0,0006	-0,0007	2,1342
560	0,0006	-0,0015	3,3325
580	0,0007	-0,0014	4,7148
600	0,0006	-0,0007	6,0138
620	0,0007	-0,0017	7,0589
640	0,0007	-0,0008	7,6393
660	0,0007	0,0010	7,6180
680	0,0006	-0,0008	7,0754
700	0,0006	-0,0018	6,0383

TABELA 23 - Reflectâncias experimentais dos esmaltes amarelos com o opacificante silicato de zircônio passante em malha 200 mesh e passante em malha 100 mesh (%pigmento/%opacificante)

λ (nm)	malha 100 0,5/4,5	malha 200 0,5/4,5	malha 100 1,0/4,0	malha 200 1,0/4,0	malha 100 2,5/2,5	malha 200 2,5/2,5	malha 100 5% opacif	malha 200 5% opacif
400	0,5588	0,5764	0,4676	0,4895	0,3478	0,3520	0,7732	0,7771
420	0,5726	0,5887	0,4785	0,4983	0,3543	0,3581	0,8135	0,8147
440	0,5978	0,6121	0,5052	0,5237	0,3800	0,3828	0,8340	0,8345
460	0,6441	0,6557	0,5577	0,5740	0,4351	0,4373	0,8478	0,8482
480	0,7142	0,7225	0,6426	0,6558	0,5323	0,5336	0,8591	0,8592
500	0,7938	0,7980	0,7465	0,7559	0,6648	0,6657	0,8685	0,8686
520	0,8488	0,8497	0,8269	0,8332	0,7833	0,7842	0,8740	0,8743
540	0,8759	0,8759	0,8675	0,8731	0,8503	0,8519	0,8826	0,8833
560	0,8875	0,8875	0,8833	0,8889	0,8768	0,8786	0,8899	0,8907
580	0,8867	0,8874	0,8832	0,8888	0,8792	0,8813	0,8889	0,8902
600	0,8920	0,8921	0,8890	0,8940	0,8864	0,8877	0,8932	0,8944
620	0,8940	0,8939	0,8920	0,8969	0,8924	0,8937	0,8940	0,8947
640	0,8926	0,8933	0,8914	0,8966	0,8927	0,8943	0,8930	0,8944
660	0,8890	0,8886	0,8888	0,8926	0,8923	0,8928	0,8876	0,8881
680	0,8984	0,8983	0,8982	0,9014	0,8989	0,8994	0,8988	0,8987
700	0,9013	0,9028	0,9009	0,9060	0,9014	0,9044	0,9001	0,9029

TABELA 24 - Reflectâncias experimentais dos esmaltes amarelos com o opacificante silicato de zircônio micronizado e pigmento amarelo zirconita-praseodímio antes e após a micronização (%pigmento/% opacificante)

λ (nm)	não micro. 0,5/4,5	micro. 0,5/4,5	não micro. 1,0/4,0	micro. 1,0/4,0	não micro. 2,5/2,5	micro. 2,5/2,5	não micro. 5% pig	micro. 5% pig
400	0,5702	0,5658	0,4740	0,4767	0,3587	0,3533	0,2481	0,2521
420	0,5835	0,5805	0,4848	0,4884	0,3659	0,3619	0,2540	0,2593
440	0,6090	0,6078	0,5122	0,5169	0,3917	0,3893	0,2767	0,2846
460	0,6554	0,6565	0,5657	0,5720	0,4470	0,4473	0,3291	0,3404
480	0,7265	0,7296	0,6521	0,6592	0,5440	0,5468	0,4291	0,4433
500	0,8092	0,8124	0,7591	0,7653	0,6777	0,6813	0,5818	0,5959
520	0,8684	0,8709	0,8439	0,8485	0,7985	0,8012	0,7368	0,7461
540	0,8972	0,8990	0,8874	0,8909	0,8672	0,8691	0,8342	0,8389
560	0,9072	0,9083	0,9025	0,9053	0,8928	0,8936	0,8733	0,8749
580	0,9030	0,9047	0,8991	0,9023	0,8904	0,8912	0,8730	0,8746
600	0,9061	0,9074	0,9028	0,9056	0,8954	0,8954	0,8798	0,8811
620	0,9076	0,9082	0,9055	0,9079	0,9016	0,9014	0,8908	0,8913
640	0,9055	0,9071	0,9039	0,9069	0,9009	0,9012	0,8917	0,8924
660	0,9034	0,9042	0,9027	0,9049	0,9019	0,9012	0,8949	0,8955
680	0,9097	0,9109	0,9079	0,9107	0,9051	0,9051	0,8960	0,8966
700	0,9122	0,9130	0,9107	0,9130	0,9082	0,9074	0,8988	0,8993